JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, E. FISCHER, C. GRAEBE,
TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **414.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1918.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 414. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Frankfurt a. M. (Institut des Physikalischen Vereins):

Freund, Martin, und Karl Fleischer, Synthese von Indandionen. (Sechste Abhandlung.)

I. Freund, M., K. Fleischer und Ed. Gofferjé, Über eine neue Darstellungsmethode der Benzolpentacarbonsäure 1

II. Dieselben, Über höhere Indandionkondensationsprodukte des Paraxylols 12

III. Dieselben, Über höhere Diäthylindandionkondensationsprodukte des Benzols 26

IV. Dieselben, Über eine neue Darstellungsmethode der Pyromellitsäure 37

V. Freund, M., K. Fleischer und J. Stemmer, Über Indandione aus Dimethylmalonylchlorid und Fluoren 44

Mitteilungen aus dem chem. Institut der Universität Breslau:

I. Biltz, Heinrich, und Margarete Bergius, Abkömmlinge der 9-Äthyltrimethylharnsäure 54

II. Biltz, Heinrich, und Fritz Max, 1-Äthyltrimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge 68

III. Diesselben, 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge 79

IV. Dieselben, Abkömmlinge und Abbau der 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure 85

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel:

Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

IX. Silberstrom, L., Die Absorptionsspektren einiger Verbindungen mit „relativ anomaler" Rotationsdispersion 99

X. Wild, Samuel, Optische aktive Ketone und Diketone 111

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.:

Ruggli, Paul, Über 1,2- und 2,3-Diphenylinden . . . 125

Zweites Heft.

Kehrmann, F., Über die Natur der ringförmigen Chinonimidfarbstoffe 131

Mitteilung aus dem chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe:

Franzen, Hartwig, und Coelestin Mondlange, Über Aminohydrazine. 5. Mitteilung: Über das 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazin 189

Digitized by Google

Seite

Mitteilungen aus dem chem. Institut der Universität Göttingen:

Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle; Abhandlung CXX:

I. Über das Verhalten des Pinolhydrats bei der Reduktion und über einige mit Dihydropinolhydrat isomere Glykole (mit Kurt Pelikan) 195

II. Synthese einiger Terpineole und Terpine (mit Hans Berthold) 204

III. Darstellung homologer Benzolkohlenwasserstoffe aus α-Terpineolen (Menthenolen) (mit Hans Berthold) 209

IV. Über Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexenon-(3) und -cyclohexanon-(3) (mit Louis Augspurger) . . 212

V. Zur Überführung der Thujaketosäuren in Tanacetophoron und über 1,3-Isopropylcyclopentanon (mit Hans Worlitzer) 220

VI. Über Dihydrofencholenalkohol (mit Friedrich Pohle) 227

VII. Ein Beitrag zum Verhalten der Cyclylmethylamine 229

Abhandlung CXXI:

Über Pulegensäure und die Abwandlung von Carvon in Pulegensäure 233

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover (von Robert Behrend):

Kalcher, Kurt, Über das α-Naphthoesäuresulfinid . . 244

Mitteilung aus dem II. chem. Institut der Universität Budapest:

Mauthner, F., Die Synthese des Elemicins u. Isoelemicins 250

Biltz, Heinrich, und Fritz Max, Berichtigung über die Krystallform der 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihres Glykoldimethyläthers 255

Drittes Heft.

Mitteillungen aus dem chem. Institut der Universität Göttingen:

Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

Abhandlung CXXII:

Über das Verhalten der Nitrosochlorid-Additionsprodukte gegen Chlorwasserstoff abspaltende Mittel . 257

Abhandlung CXXIII:

Über das Verhalten zweifach gebromter hexacyclischer Ketone in Abhängigkeit von der Stellung der Bromatome 271

Abhandlung CXXIV:

Über eine Methode zur Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone, gegründet auf die Überführung zweifach gebromter Cyclohexanone in pentacyclische α-Oxycarbonsäuren 296

Abhandlung CXXV:

Über Verbindungen der Eucarvonreihe (mitbearbeitet von Max Standacher) 367

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

414. Band.

Synthese von Indandionen;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer.*

[Sechste Abhandlung.[1])]

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Frankfurt, Institut des Physikalischen Vereins.]

(Eingegangen am 28. Mai 1916.)

I. Über eine neue Darstellungsmethode der Benzolpentacarbonsäure;

von *M. Freund, K. Fleischer* und *Ed. Gofferjé.*[2])

Beim Abbau der Mellithsäure erhielt Baeyer[3]) eine Anzahl von Polycarbonsäuren des Benzols. Indessen waren alle seine Versuche, die Mellithsäure durch Abspaltung einer Carboxylgruppe in die Benzolpentacarbonsäure überzuführen, vergeblich. Es bildete sich stets unter Austritt von zwei Carboxylen Pyromellithsäure[4]), während die Hydromellithsäure ein Gemenge von Prehnomal-, Prehnit-, Mellophan- und Trimesinsäure[5]) lieferte.

[1]) Die fünf vorangehenden Abhandlungen befinden sich in diesen Annalen **373**, 291 (1910); **399**, 182 (1913); **402**, 51 (1913); **409**, 268 (1915); **411**, 14 (1916).

[2]) Vgl. Eduard Gofferjé, Über eine neue Darstellungsmethode der Benzolpentacarbonsäure und Pyromellithsäure und über höhere Diäthylindandionkondensationsprodukte des Benzols und Paraxylols. Inaug.-Diss. der Univ. Frankfurt 1916.

[3]) Diese Annalen Suppl. **7**, 1 ff. (1870); **166**, 325 ff. (1873).

[4]) Diese Annalen Suppl. **7**, 8 (1870).

[5]) Diese Annalen **166**, 341 (1873).

Digitized by Google

Friedel und Crafts haben zuerst synthetisch die Benzolpentacarbonsäure erhalten, indem sie Pentamethylbenzol oxydierten.[1]) Später hat Verneuil festgestellt, daß sich die Säure unter den Oxydationsprodukten von Holzkohle durch konzentrierte Schwefelsäure mit Mellithsäure zusammen vorfindet, von der sie sich nur schwierig trennen ließ. Die Ausbeuten waren auf beiden Wegen äußerst gering; Angaben über den Schmelzpunkt der Säure finden sich nicht, so daß nicht als feststehend angesehen werden kann, daß sie tatsächlich die Benzolpentacarbonsäure in Händen hatten.

Eine genaue Beschreibung der Säure verdanken wir Wolff[2]), der sie als erster in einer etwas größeren Menge dargestellt hat, und zwar durch eine komplizierte Synthese, vom Acetessigester ausgehend.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß Schrötter und Weitzenböck[3]) beim Abbau von Cholesterin, Cholalsäure und Campher das Auftreten von Benzolpentacarbonsäure beobachtet haben, wobei sie sich allerdings zur Identifizierung auf die Angaben von Friedel-Crafts und Verneuil stützen.

So fehlte es, wie aus dem Mitgeteilten hervorgeht, bislang an einer Darstellungsmethode, die gestattete, die Benzolpentacarbonsäure glatt und in guter Ausbeute zu erhalten.

Es erschien deshalb nicht ohne Interesse, die Synthese dieser Säure auf einem neuen Wege zu versuchen.

Dieser Weg war durch die von Freund und Fleischer ausgearbeitete, über die Indandione führende Methode zur Synthetisierung aromatischer Polycarbonsäuren gewiesen.[4])

Um auf dem vorgezeichneten Wege zur Benzolpenta-

---

[1]) Ann. ch. [6] **1**, 473 (1884).

[2]) Diese Annalen **322**, 387 (1902).

[3]) Monatshefte **29**, 749 (1908).

[4]) Diese Annalen **373**, 291 (1910); **399**, 182 (1913); **402**, 51 (1913); **409**, 268 (1915); **411**, 14 (1916).

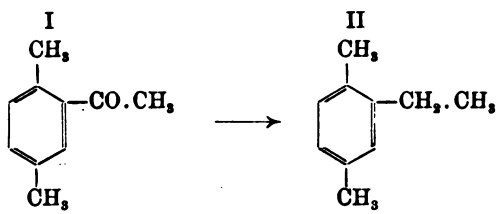
Digitized by Google

carbonsäure zu gelangen, war es nur nötig, einen geeigneten 1,2,4-substituierten Benzolkohlenwasserstoff der Indandionsynthese zu unterwerfen, etwa das 1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol).

Nun ist aber reines Pseudocumol augenblicklich nicht erhältlich, auch ist seine Reindarstellung aus dem Teercumol äußerst umständlich und verlustreich.[1]) Deshalb haben wir statt dessen das 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol zum Ausgangsmaterial der Untersuchung gewählt.

Dieses war bereits früher durch die Fittigsche Synthese in geringer Ausbeute erhalten worden[2]); später wurde es von Klages[3]) dargestellt. Dieser ging von dem von Guerbet[4]) beschriebenen 1,4-Dimethyl-2-acetylbenzol aus, das er zum 1,4-Dimethyl-2-äthylolbenzol reduzierte. Er führte dieses in das 1,4-Dimethyl-2-vinylbenzol über, das bei der Reduktion 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol lieferte.

Diesen Weg haben wir wesentlich abgekürzt, indem wir 1,4-Dimethyl-2-acetylbenzol (I) mit, nach der Angabe von Clemmensen[5]), amalgamiertem Zink und Salzsäure reduzierten, wobei wir sofort und in guter Ausbeute das 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol (II) erhielten.



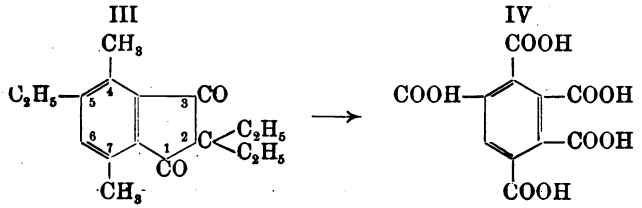
Der so erhaltene Kohlenwasserstoff (II) hatte den von Jacobsen und Klages angegebenen Siedepunkt 186° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$.

---

[1]) Monatshefte **35**, 392 (1914).
[2]) Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2516 (1886).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1639 (1903).
[4]) Compt. rend. **125**, 35 (1897).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

Digitized by Google

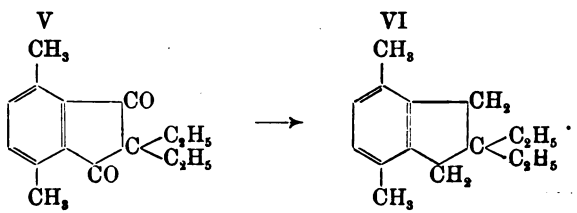
Mit Diäthylmalonylchlorid der Indandionsynthese unterworfen gab er ein gelbes Öl vom Siedepunkt 183 bis 184° (11 mm) und der Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_2$, das nur *5-Äthyl-4,7-dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion* (III) sein kann.



Durch Oxydation mit Salpetersäure unter Druck wurde daraus mit 87 Proz. der Theorie *Benzolpentacarbonsäure* (Schmelzp. 238°) erhalten (IV).

Da sich die oben erwähnten Zwischenprodukte glatt und mit guten Ausbeuten darstellen lassen, ist die Benzolpentacarbonsäure nunmehr leicht zugänglich geworden. Auch ist der von uns beschrittene Weg seiner größeren Einfachheit halber dem von Wolff angegebenen vorzuziehen.

Die Benzolpentacarbonsäure haben wir noch auf einem anderen Wege erhalten. Wie Freund, Fleischer und Praetorius[1]) gezeigt haben, läßt sich das 4,7-Dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion (V) nach der Methode von Clemmensen glatt zum 2-Diäthyl-4,7-dimethylbenzhydrinden[2]) (VI) reduzieren.

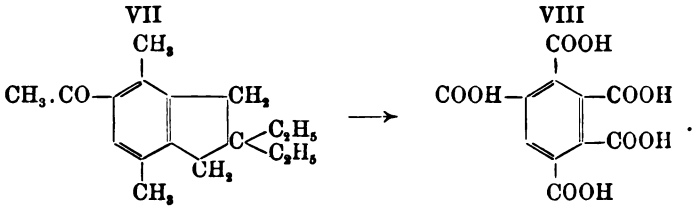


[1]) Diese Annalen **411**, 27 (1916).

[2]) Sie bezeichnen diesen Körper als 2-Diäthyl-4,7-dimethylhydrinden. Wir halten die Einfügung der Silbe „Benz" mit Rücksicht auf eine später zu besprechende Nomenklatur für angebracht.

Digitized by Google

Wir haben diesen Kohlenwasserstoff mit Acetylchlorid kondensiert, wobei das erwartete Keton, ein farbloses Öl vom Siedepunkt 150—160° (23 mm) und der Zusammensetzung $C_{17}H_{24}O$ (Formel VII) entstand, das als 2-Diäthyl-4,7-dimethyl-5-acetylbenzhydrinden zu bezeichnen ist.



Es wurde durch sein Semicarbazon vom Schmelzp. 204—205° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{27}N_3O$ charakterisiert.

Das Keton gab bei der Oxydation unter Druck ebenfalls Benzolpentacarbonsäure, aber in so geringer Ausbeute, daß dieser Weg nur theoretisches Interesse verdient.

Experimenteller Teil.

1,4-Dimethyl-2-acetylbenzol.

Zur Darstellung wurde die Vorschrift von Guerbet[1]) benutzt. Da sie einige Abänderungen erfuhr, sei sie hier nochmals wiedergegeben.

Zu 25 g feingepulvertem und mit gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff bedecktem Aluminiumchlorid wurde ein Gemenge von 100 g Paraxylol und 75 g Acetylchlorid unter beständigem Umschütteln langsam zugetropft, während der Kolben in ein Wasserbad von etwa 50° eintauchte. Unter heftiger Reaktion entwickelte sich Salzsäuregas. Sobald alles Gemisch eingetropft war, wurden weitere 25—30 g Aluminiumchlorid in kleinen Mengen nach und nach unter beständigem Umschütteln zugefügt, wobei mit dem Eintragen einer neuen Portion bis zum fast voll-

[1]) Compt. rend. **120**, 35 (1895).

Digitized by Google

ständigen Ausreagieren der vorherigen gewartet wurde. — Am zweckmäßigsten wird die Reaktion so geleitet, daß sie höchstens $^3/_4$ Stunden dauert, weil bei längerer Zeitdauer leicht starke Verharzung eintritt.

Einige Minuten nach Zugabe der letzten Portion Aluminiumchlorid hörte die Salzsäuregasentwicklung fast vollständig auf. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis zersetzt und etwa $^1/_2$ Stunde mit Wasserdampf destilliert, um den Schwefelkohlenstoff und unverändertes Paraxylol zu entfernen. Hierbei gingen auch geringe Mengen Keton mit den Wasserdämpfen über. Der Destillationsrückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert, wobei die Fraktion, die bei 220—230° überging, aufgefangen wurde. Beim nochmaligen Destillieren wurde reines, farbloses Keton erhalten, das zwischen 224 und 225° siedete. Ausbeute 55—60 g.

1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol.

40 g Dimethylacetylbenzol wurden mit 160 g amalgamiertem, granuliertem Zink[1]) und 250 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) etwa 12—14 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei häufig kleine Mengen der Säure nachgegeben wurden, um durch eine kräftige Wasserstoffentwicklung eine gute Durchmischung des Ketons mit den reduzierenden Agenzien zu erzielen. Insgesamt wurden etwa $^3/_4$ Liter Säure verbraucht. Das als farbloses Öl aufschwimmende 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol wurde, da es mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, mit den sauren Dämpfen abdestilliert und ausgeäthert. Der chlorcalciumtrockne Ätherrückstand ging über Natrium destilliert fast völlig von 180—190°, bei nochmaliger Destillation hauptsächlich von 185—186° über. Ausbeute 80 Proz.

---

[1]) Die Amalgamierung des Zinks wurde nach den Angaben von Clemmensen [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913)] vorgenommen.

Digitized by Google

I. 0,1171 g gaben 0,3840 CO_2 und 0,1130 H_2O.
II. 0,1525 g „ 0,5006 CO_2 „ 0,1454 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}$	Gef. I	Gef. II
C	89,48	89,20	89,52
H	10,52	10,80	10,60

$D = 0{,}8750$ bei 22°.
$n_D = 1{,}5051$ (mit Zeiss-Abbe-Refraktometer).

Molekularrefraktion:

Ber. für $C_{10}H_{14}\Gamma_3$	Gef. (Lorenz-Lorentz)
44,84	45,45

5-Äthyl-4,7-dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion (Formel III).

In eine Lösung von 26,8 g Kohlenwasserstoff (0,2 Mol) und 39,2 g Diäthylmalonylchlorid in 75—100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in 5 Portionen etwa 50 g feingepulvertes Aluminiumchlorid unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens eingetragen, wobei unter starker Salzsäuregasentwicklung eine heftige Reaktion eintrat. Nach dem Aufhören dieser Reaktion in der Kälte wurde noch so lange auf dem Wasserbad erwärmt, als noch Salzsäuregas entwich, dann wurde das gelbbraune Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt. Zwei bis drei solcher Ansätze wurden nach dem Zersetzen mit Eis vereinigt und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis die nicht in Reaktion getretenen Komponenten entfernt waren. Das zurückbleibende gelblichbraune Öl wurde in Äther aufgenommen, und der Ätherrückstand durch Erhitzen auf 200° von einem farblosen, leichtflüssigen Vorlauf befreit, der sauer reagierte und unangenehmen Fettsäuregeruch besaß. Bei der Vakuumdestillation ging nunmehr die Hauptmenge unter 11 mm Druck zwischen 183° und 184° über.

Das so gewonnene 5-Äthyl-4,7-dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion ist ein hellgelbes, dickflüssiges, halogenfreies Öl von aromatischem Geruch, vom sp. Gew. 1,033.

Digitized by Google

Aus 26,8 g Ausgangskohlenwasserstoff wurden 38,8 g Indandion erhalten.

I. 0,2094 g gaben 0,6061 CO_2 und 0,1684 H_2O.
II. 0,1858 g „ 0,5393 CO_2 „ 0,1490 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	79,01	78,94	79,16
H	8,59	8,99	8,97

Es wurden Versuche angestellt, das Indandion durch Schmelzen mit Kali hydrolytisch aufzuspalten. Zu diesem Zwecke wurden 2 g mit 4 ccm Kali (1 : 1) so lange geschmolzen, bis das Reaktionsprodukt sich zusammenballte und auf dem Kali schwamm. Dann wurde das Kali abgegossen, das dunkle Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und ausgeäthert, um unverändertes Indandion zu entfernen. Salzsäure fällte aus der alkalischen Lösung ein gelbes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde.

Versuche, dieses Öl zu oxydieren, führten zu keinem Ergebnis.

Auch Versuche, das Indandion in Acetonlösung mit Calciumpermanganat zu oxydieren, waren vergeblich, denn entweder war die Oxydation nur bis zu einem öligen Produkt vorgeschritten, oder die gesamte organische Substanz war zerstört.

Benzolpentacarbonsäure.

Je 2,5 g des Indandions wurden mit 5 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) und 3,5 ccm Wasser 7 Stunden im Einschlußrohr auf 140° erhitzt.

Nach Beendigung der Oxydation befand sich in dem Rohre eine gelbliche dicke Flüssigkeit, die beim Anreiben zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde auf Ton gepreßt und hatte nach dem Umkrystallisieren aus Salpetersäure und Trocknen über Kali den Schmelzp. 233°, während das Rohprodukt bei 230° schmolz. Krystallform: kleine sechsseitige Blättchen. Aus Wasser

Digitized by Google

krystallisiert die Säure in feinen Nadeln. Sie zeigt nach dem Entwässern den von Wolff angegebenen Schmelzpunkt 238°.[1])

Die umkrystallisierte Säure wurde im Vakuum bei 110° getrocknet und analysiert.

I. 0,1265 g gaben 0,2048 CO_2 und 0,0276 H_2O.
II. 0,1518 g „ 0,2467 CO_2 „ 0,0312 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_6O_{10}$	Gef. I	Gef. II
C	44,28	44,50	44,32
H	2,03	2,44	2,30

Die Basizität der Säure wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge ermittelt.

	Ber. für $C_6H(COOH)_5$	Gef.
saurer Wasserstoff	1,69	1,68

In der angegebenen Weise ließen sich leicht 30 g Indandion zu 30 g roher Benzolpentacarbonsäure oxydieren, die für präparative Zwecke einen genügenden Reinheitsgrad besaß.

Besonders charakteristisch für die Säure ist nach Wolff[2]) ihr Calciumsalz, das in der Wärme schwerer löslich ist wie in der Kälte. Das Calciumsalz der von uns dargestellten Säure zeigte genau das von Wolff angegebene Verhalten.

Das *Silbersalz* fällt als voluminöser Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird, wenn die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure kochend mit Silbernitrat versetzt wird.

Dianhydrid der Benzolpentacarbonsäure.

0,2787 g analysenreine Säure wurden in einem starkwandigen, etwa 15 cm langen Reagensrohr, das mit einem Hahnrohr und Gummistopfen versehen war, etwa $^1/_4$ Stunde im Glycerinbad bei gelindem Vakuum auf 240—250° erhitzt. Hierbei verlor die Substanz unter

[1]) Diese Annalen **322**, 387 (1902).
[2]) Diese Annalen **322**, 388 (1902).

Digitized by Google

Aufschäumen Wasser, das sich größtenteils im Hahnrohr kondensierte. Da das entstandene Dianhydrid etwas sublimierte, wurde der obere Teil des Reagensrohres durch Auflegen einer Asbestscheibe kühl gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Röhre bis zu ihrer Mündung in ein kochendes Wasserbad gestellt und die im oberen Teil der Röhre befindlichen Wassertropfen durch Evakuieren entfernt. Nach viermaliger Wiederholung aller dieser Manipulationen war das Gewicht der Röhre konstant.

0,2787 g verloren 0,0365 H_2O = 12,70 Proz. Ber. für Bildung des Dianhydrids: 12,18.

Das Dianhydrid bildete am Grunde der Röhre eine weiße, glasig-amorphe Masse, die in Benzol und Ligroin unlöslich war, sich aber ziemlich leicht in absolutem Alkohol löste. Es ließ sich nicht krystallisiert erhalten. In kaltem Wasser war es löslich, in Ammoniak leicht löslich. Beim Zusammenschmelzen mit Resorçin bildet es ein Kondensationsprodukt, das in Alkali mit rötlichgelber Farbe löslich ist und prachtvoll gelbgrün fluorescierende Lösungen gibt.

2-Diäthyl-4,7-dimethyl-5-acetylbenzhydrinden (Formel VII).

20,1 g 2-Diäthyl-4,7-dimethylbenzhydrinden[1]) wurden mit 7,8 g Acetylchlorid unter Zugabe von 6 g Aluminiumchlorid kondensiert. Zu 3 g Aluminiumchlorid, die mit gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff bedeckt waren, wurde das Gemenge von Hydrinden und Acetylchlorid unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade und fortwährendem Umschütteln langsam zugetropft, wobei unter starker Salzsäuregasentwicklung eine heftige Reaktion eintrat. Sodann wurde das übrige Aluminiumchlorid in mehreren Portionen zugegeben. Einige Minuten nach der Zugabe der letzten Menge Aluminiumchlorid wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt. Das nicht in

[1]) Der Kohlenwasserstoff wurde nach der Vorschrift in diesen Annalen **411**, 27 (1916) dargestellt.

Digitized by Google

Reaktion getretene Hydrinden ließ sich nur sehr unvollkommen durch Wasserdampfdestillation entfernen, da sich das entstandene Keton als fast ebenso flüchtig erwies. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet, und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert, wobei eine erhebliche Menge eines braunen, harzigen Körpers im Rückstande blieb, der sich beim stärkeren Erhitzen zu zersetzen begann. Das Destillat, ein hellgelbes Öl, wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge (8,8 g) zwischen 150° und 160° bei 23 mm Druck überging.

Eine Fraktion mit scharfem Siedepunkt war nicht zu erhalten.

Die Hauptfraktion wurde analysiert.

0,1418 g gaben 0,4400 CO_2 und 0,1327 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O$	Gef.
C	83,54	84,63
H	9,91	10,48

Die gefundenen Werte sind beide zu hoch, was auf eine Verunreinigung des Ketons durch Ausgangsmaterial hinweist. Das Keton wurde deshalb durch sein Semicarbazon festgelegt.

2-Diäthyl-4,7-dimethyl-5-acetylbenzhydrinden-semicarbazon.

4 g Keton wurden in Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2 g Natriumacetat versetzt und kurze Zeit erwärmt, wobei sich eine ziemliche Menge Kochsalz abschied, von dem abfiltriert wurde. Die klare Lösung schied nach mehrtägigem Stehen reines Semicarbazon als kleine weiße Kryställchen ab, die zu Wärzchen vereinigt auf der Gefäßwand saßen. Beim Verdünnen mit Wasser fiel noch mehr Semicarbazon aus, das nach mehrtägigem Stehen ebenfalls fest wurde. Nach dem Aufstreichen auf Ton wurde dies Material mit dem sofort krystallisierten gemeinschaftlich aus Alkohol umkrystallisiert:

Digitized by Google

mikroskopische Kryställchen (1,3 g). Schmelzp. 204 bis 205°. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1530 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{27}N_3O$	Gef.
N	13,95	13,72

Oxydation des 4,7-Dimethyl-2-diäthyl-5-acetylbenzhydrindens mit Salpetersäure.

2 g Keton wurden mit 4 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) und 2 ccm Wasser im Rohr 7 Stunden auf 150° erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbad eingeengt und schied beim Anreiben nur eine kleine Menge eines weißen Krystallmehles ab, der Rest blieb ölig. Die ganze Masse wurde auf Ton gebracht und die zurückbleibenden Kryställchen aus Salpetersäure umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt hatte den Schmelzp. 233°, krystallisierte in sechsseitigen Blättchen und erwies sich sowohl durch die Mischprobe als durch die mit der Temperatur fallende Löslichkeit seines Calciumsalzes als identisch mit der Benzolpentacarbonsäure.

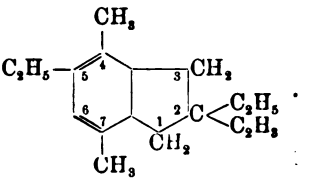
II. Über höhere Diäthylindandionkondensationsprodukte des Paraxylols;

von *M. Freund*, *K. Fleischer* und *E. Gofferjé.*

Da wir eine reichliche Menge des 5-Äthyl-4,7-dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dions (III) zur Verfügung hatten und da sich die Reduktion der Indandione, wie Freund, Fleischer und Praetorius gezeigt haben, nach der Methode von Clemmensen glatt und mit guter Ausbeute ausführen läßt, haben wir einen Teil des Indandions zum zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff, dem *5-Äthyl-4,7-dimethylbenz-2-diäthylhydrinden*, einem farblosen Öl vom Siedepunkt 163—164° (14 mm), reduziert (Formel IX).

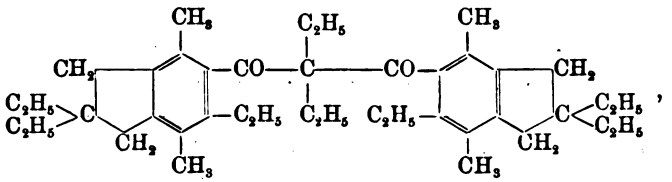
Digitized by Google

IX



Bei der Weiterkondensation dieses Kohlenwasserstoffs mit Diäthylmalonylchlorid sieht die Theorie die Bildung eines acyclischen Diketons folgender Formel (X) voraus

X



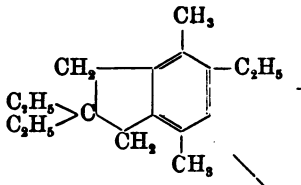
dem die Zusammensetzung $C_{41}H_{60}O_2$ zukommt. Es zeigte sich aber, daß von einem derartigen Körper keine Spur entsteht. Statt dessen wurde eine Substanz vom Schmelzp. 103° isoliert, für die nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{22}H_{30}O_2$ oder $C_{23}H_{32}O_2$ in Betracht kam.

Wie die zahlreichen Untersuchungen über die Indandionsynthese gezeigt haben, ist bei der Synthese mit Diäthylmalonylchlorid stets die Tendenz zur Bildung ringförmiger Diketone sehr groß. So lag denn der Gedanke nahe, anzunehmen, daß sich auch im vorliegenden Falle ein Indandion gebildet hätte. Dies wäre aber, da nur noch eine Stelle des Benzolkernes nicht substituiert ist, nur unter Verdrängung eines Substituenten möglich, wobei zwei Fälle, die Abspaltung der Methylgruppe 7 oder der Äthylgruppe 5, in Betracht kamen.

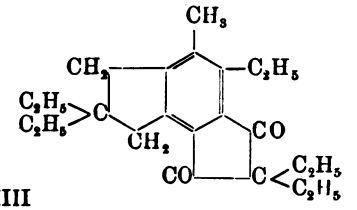
Im ersten Falle entstände ein Körper von der Zusammensetzung $C_{23}H_{32}O_2$ (XII), während dem zweiten (XIII) die Zusammensetzung $C_{22}H_{30}O_2$ entspricht, zwischen denen durch die Analyse nicht entschieden werden kann.

Digitized by Google

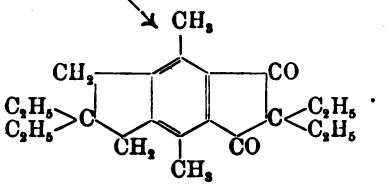
XI



XII

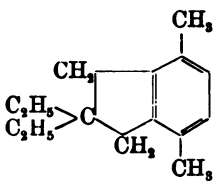


XIII

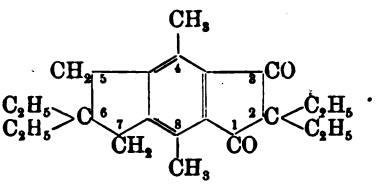


Wenn die Äthylgruppe 5 ausgetreten war, so war zu erwarten, daß man von dem bereits erwähnten 2-Diäthyl-4,7-dimethylbenzhydrinden (XIV) durch Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid direkt zu dem bei 103° schmelzenden Indandion (XV) gelangen würde.

XIV



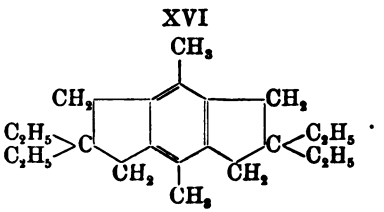
XV



In der Tat wurde eine Substanz erhalten, die in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Indandion vom Schmelzp. 103° vollständig übereinstimmte, wodurch die Verdrängung eines Äthyls bewiesen ist.

Das so dargestellte Indandion wurde mit amalgamiertem Zink zum zugehörigen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 69—71° reduziert (XVI).

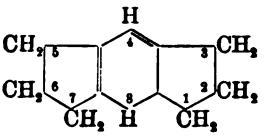
XVI



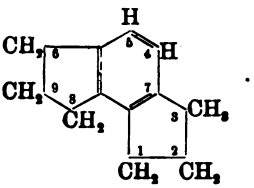
Digitized by Google

Bezüglich der Nomenklatur möchten wir vorschlagen, einen Benzolkern, der mit zwei reduzierten Fünfringen verschmolzen ist, als Benzdihydrinden zu bezeichnen. Es sind hierbei zwei Isomere möglich, nämlich XVII und XVIII, die wir als symmetrisches Benzdihydrinden[1]) und vicinales Benzdihydrinden unterscheiden. Diese beiden Stammkohlenwasserstoffe sind bis jetzt noch nicht dargestellt.

XVII



XVIII



Nach obiger Nomenklatur erhält der Kohlenwasserstoff (XVI) die Bezeichnung *4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden*, während das Indandion (XV), aus dem er durch Reduktion entstand, als *4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dion* zu bezeichnen ist.

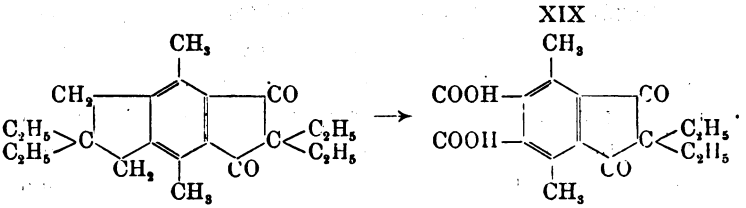
Daß in diesem Indandion (XV) tatsächlich eine Substanz mit sechsfach substituiertem Benzolkern vorliegt, wurde durch Oxydation mit Salpetersäure zu Mellithsäure bewiesen.

Über den Mechanismus der Oxydation des Diketokörpers gibt das Auftreten eines Zwischenproduktes vom Schmelzp. 310—315° und der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_6$ Aufschluß (XIX), das als *2-Diäthyl-4,7-dimethylbenzindan-1,3-dion-5,6-dicarbonsäure* zu bezeichnen ist.

---

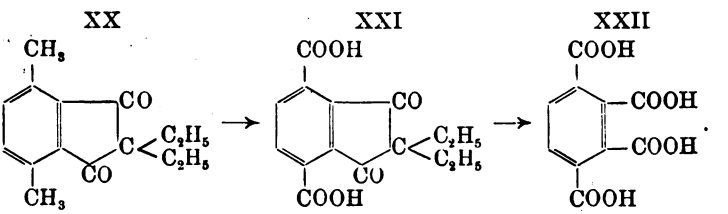
[1]) Der erste Vertreter dieser Körperklasse ist von Ephraim [Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2783 ff. (1901)] durch Kondensation von Pyromellithsäure mit Essigester mit Hilfe von Natrium erhalten worden. Er hat außerdem auf einem anderen Wege einige Substanzen gewonnen, denen das Ringsystem XVIII zugrunde liegt. Er bringt hierfür die Bezeichnung „Hydrindacen" in Vorschlag. Uns erscheint die Bezeichnung s-Benzdihydrinden zweckmäßiger.

Digitized by Google



XIX

Die Oxydation erstreckt sich zunächst auf die Sprengung des reduzierten Fünfringes, der als empfindlichster Teil des Moleküls erscheint. Wahrscheinlich werden dann erst die Methylgruppen angegriffen und zuletzt der Diketonring. Diese Annahme basiert auf den Beobachtungen von Freund, Fleischer und Praetorius[1]), welche fanden, daß das 4,7-Dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion (XX) zunächst zur Dicarbonsäure (XXI) oxydiert wird, und diese erst Mellophansäure (XXII) liefert, woraus hervorgeht, daß der Indandionring trotz seiner beiden Ketogruppen resistenter ist als die beiden Methylgruppen und erst im weiteren Verlauf der Rektion abgebaut wird.



XX XXI XXII

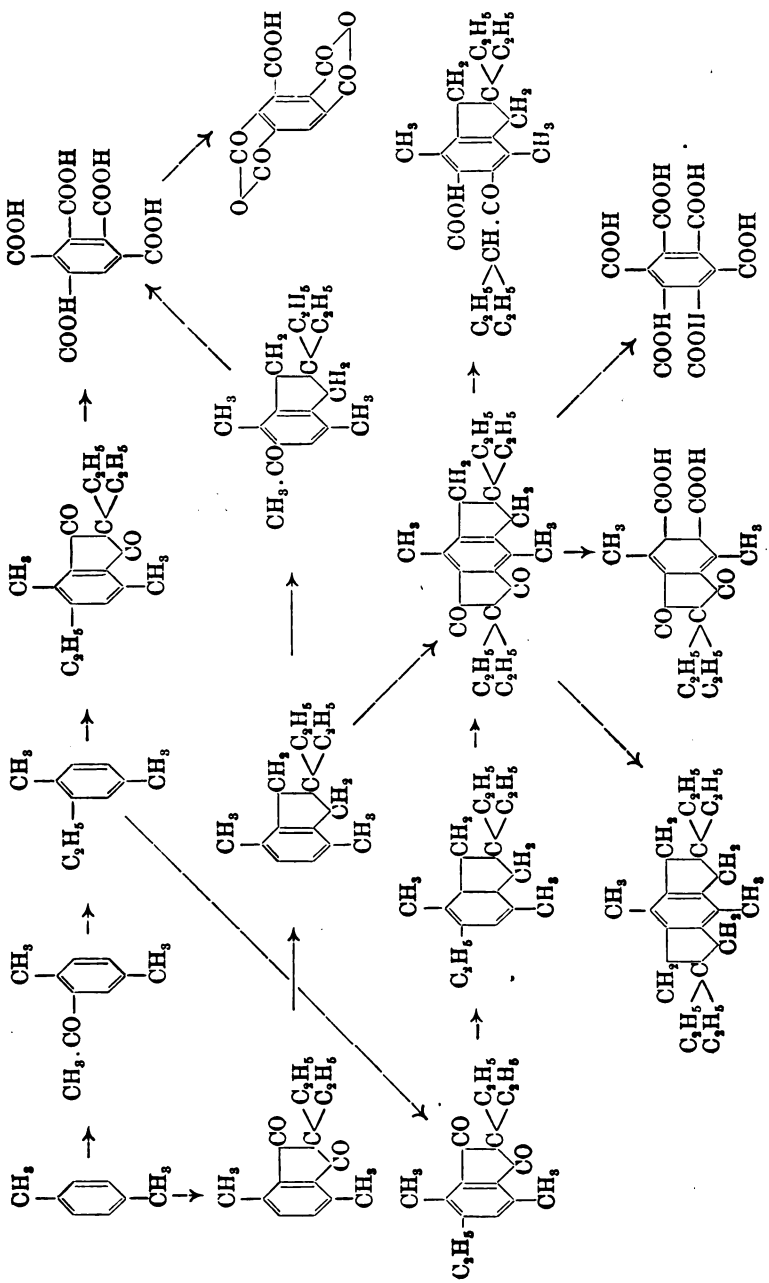
Das 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden (XVI) gab bei der Oxydation im Rohr, wie zu erwarten war, Mellithsäure.

Daß in dem Diketokörper vom Schmelzp. 103° (XXIII) tatsächlich eine Substanz vom Typus der Indandione vorliegt, wurde durch hydrolytische Spaltung des Diketoringes mit Hilfe von konzentriertem Alkali bewiesen. Die hierbei erhaltene Spaltsäure vom Schmelzp. 123 bis 124° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{32}O_3$ ist als *4,7-Di-*

[1]) Diese Annalen 411, 16 (1916).

Digitized by Google

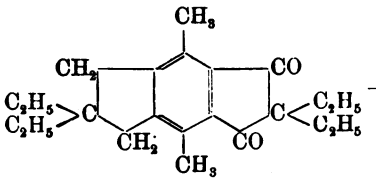
Reaktionsschema zum Teil I und II.



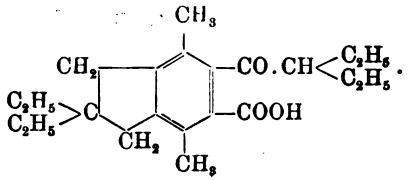
Digitized by Google

methyl-2-diäthylbenzhydrinden-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure (XXIV) zu bezeichnen.

XXIII



XXIV



Wir haben auch Versuche unternommen, vom Paraxylol ausgehend, direkt zu einem s-Benzdihydrindenderivat, dem 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-1,3,5,7-tetraketo-s-benzdihydrinden, zu gelangen.

Es zeigte sich indessen, daß nur *ein* Ketoring unter Bildung des 4,7-Dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dions angelagert wird.

In dem vorstehenden Reaktionsschema sind die in Teil I und II besprochenen Übergänge übersichtlich zusammengestellt.

Experimenteller Teil.

5-Äthyl-4,7-dimethyl-2-diäthylbenzhydrinden. (IX.)

20 g 5-Äthyl-4,7-dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion (Formel III) wurden mit 160 g geraspeltem Zink, das nach der Angabe von Clemmensen amalgamiert war, und etwa 250 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mit kleiner Flamme auf dem Drahtnetz 5 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden durch den Kühler kleine Mengen Säure nachgegeben, um durch eine kräftige Wasserstoffentwicklung eine dauernde Durchmischung des Indandions mit den reduzierenden Agenzien zu erreichen. Schon nach kurzer Zeit machte sich der Beginn der Reduktion dadurch kenntlich, daß sich im Gegensatz zu dem gelbgefärbten, mit Wasserdämpfen nichtflüchtigen Indandion ein fast farbloses Öl mit den sauren Dämpfen im Kühler kondensierte.

Nach beendigter Reduktion wurde das Öl durch

Digitized by Google

$1^1/_4$ stündige Wasserdampfdestillation übergetrieben, vom Kondensat abgehoben und in ätherischer Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Kohlenwasserstoff im Vakuum bei 14 mm über Natrium fraktioniert. Hierbei wurde eine Vorfraktion zwischen 150—163° von 1,8 g und eine Hauptfraktion zwischen 163—164° aufgefangen. Letztere betrug 12,7 g.

Beide Fraktionen waren farblose Öle mit einem schwachen Gelbschimmer und besaßen petrolartigen Geruch. Ein Destillationsrückstand verblieb nicht. Gesamtausbeute 81 Proz.

Die Hauptfraktion wurde analysiert. Die gefundenen Werte weisen auf das *5-Äthyl-4,7-dimethyl-2-diäthylbenzhydrinden* hin.

I. 0,1123 g gaben 0,3637 CO_2 und 0,1196 H_2O.
II. 0,1453 g „ 0,4687 CO_2 „ 0,1512 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{26}$	Gef. I	Gef. II
C	88,60	88,33	88,38
H	11,40	11,90	11,65

Die Dichte der Hauptfraktion betrug D = 0,916. Ihr Brechungsexponent wurde mit dem Refraktometer von Zeiss-Pulfrich bestimmt: n_D = 1,51592.

Molekular-Refraktion:

Ber. für $C_{17}H_{26}$	Gef. (Lorenz-Lorentz)
74,96	75,89

Kondensation des 5-Äthyl-4,7-dimethyl-2-diäthylbenzhydrindens mit Diäthylmalonylchlorid zum 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dion. (XIII.)

10 g des Hydrindens und 4,4 g Diäthylmalonylchlorid wurden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. In diese Lösung wurden 12 g Aluminiumchlorid in zwei Portionen eingetragen. Zunächst trat eine langsame Reaktion ein, die aber bald sehr heftig wurde. Nachdem die Reaktion in der Kälte aufgehört hatte, wurde das Reaktionsgemisch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Eis wurden die unveränderten Kom-

Digitized by Google

ponenten durch Wasserdampf entfernt, das zurückbleibende bräunliche Öl in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Beim Erhitzen des Öles auf 180° entwich ein wenig eines Vorlaufs von unangenehmem Fettsäuregeruch.

Bei der Vakuumdestillation ging die Hauptmenge bei 14 mm zwischen 190° und 240° über. Das gelbliche Öl (6,8 g) erstarrte beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse, die mit kaltem Alkohol angeteigt und auf Ton gebracht wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, schieden sich prächtig glänzende Schüppchen ab, die sich zu Sternchen vereinigten. Beim nochmaligen Umkrystallisieren wurde die Substanz rein weiß und schmolz scharf bei 103°. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1066 g gaben 0,3135 CO_2 und 0,0904 H_2O.
II. 0,1213 g „ 0,3574 CO_2 „ 0,1024 H_2O.
III. 0,1442 g „ 0,4250 CO_2 „ 0,1232 HO_2.

	Ber. für $C_{22}H_{30}O_2$	Gef. I	II	III
C	80,92	80,58	80,36	80,38
H	9,27	9,49	9,45	9,56

Kondensation des 4,7-Dimethyl-2-diäthylbenzhydrindens mit Diäthylmalonylchlorid zum 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dion. (XV.)

20,2 g des Hydrindens ($^1/_{10}$ Mol) wurden mit 19,6 g Diäthylmalonylchlorid mit Hilfe von 32 g Aluminiumchlorid, in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, in der mehrfach beschriebenen Weise der Indandionsynthese unterworfen. Nach dem Zersetzen mit Eis wurden zwei $^1/_{10}$-molekulare Ansätze vereinigt und gemeinschaftlich aufgearbeitet. Das Rohprodukt, ein braunes Öl, das bald krystallinisch erstarrte, wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, wobei die Hauptmenge bei 14 mm Druck zwischen 200° und 250° überging. Das hellgelbe Destillat erstarrte sofort in der Vorlage zu prachtvollen, fast farblosen blättrigen Krystallen, die ein wenig gelbes Öl in

Digitized by Google

sich eingeschlossen hielten. Ausbeute: 30,6 g. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Beim nochmaligen Umkrystallisieren schmolz er bei 103°.

Die Identität dieses Körpers mit dem aus dem 5-Äthyl-4,7-dimethyl-2-diäthylbenzhydrinden erhaltenen Indandion wurde durch die Mischschmelzpunktprobe erwiesen.

I. 0,1440 g gaben 0,4268 CO_2 und 0,1226 H_2O.
II. 0,1391 g „ 0,4116 CO_2 „ 0,1192 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{30}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	80,92	80,83	80,70
H	9,27	9,53	9,59

Reduktion des 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dions zum 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden. (XVI.)

10 g Indandion wurden mit 80 g amalgamiertem Zink in der bereits mehrfach geschilderten Weise 8 Stunden reduziert. Schon bei Beginn der Reduktion schmolz das Indandion und war in dieser öligen Form der Reduktion leicht zugänglich. Nach dem Erkalten des Reduktionsgemisches schied sich über Nacht das Reaktionsprodukt in prachtvollen, farblosen, eisblumenartigen Krystallgebilden ab. Diese wurden mit dem überschüssigen Zink zusammen von der Reaktionsflüssigkeit abgenutscht, auf Ton getrocknet und in heißem Alkohol gelöst. Dann wurde von Zink und Quecksilber abfiltriert. Die alkoholische Lösung schied beim Erkalten das Reduktionsprodukt in langgestreckten, farblosen, rhombischen Blättchen ab, vom Schmelzp. 68—71°. Ausbeute: etwa 8 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz das Material von 69—71° und diente als Analysensubstanz.

I. 0,1298 g gaben 0,4196 CO_2 und 0,1304 H_2O.
II. 0,1326 g „ 0,4280 CO_2 „ 0,1338 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{34}$	Gef. I	Gef. II
C	88,50	88,12	88,02
H	11,49	11,23	11,29

Digitized by Google

Oxydation des 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dions unter Druck.

2 g des Indandions wurden mit 4 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) und 2 ccm Wasser im Rohr 7 Stunden auf 140—150° erhitzt.

Nach dem Erkalten war der Rohrinhalt eine klare gelbliche Flüssigkeit, in der gelbe Krystallflocken schwammen. Von diesen wurde abfiltriert (0,25 g). Sie wurden auf Ton getrocknet, erwiesen sich als wenig löslich in Salpetersäure und ließen sich aus Alkohol umkrystallisieren. Der Körper krystallisiert hierbei in feinen Nädelchen, die sich zu unregelmäßigen Gebilden vereinigen und sich ohne zu schmelzen bei 315—320° zersetzen. Der Körper ist frei von Stickstoff. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analysen weisen auf die *2-Diäthyl-4,7-dimethylbenzindan-1,3-dion-5,6-dicarbonsäure* hin (XXIII).

I. 0,1103 g gaben 0,2589 CO_2 und 0,0592 H_2O.
II. 0,0888 g „ 0,2072 CO_2 „ 0,0462 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_6$	Gef. I	Gef. II
C	63,85	64,01	63,57
H	5,65	6,00	5,82

Eine mit der Substanz ausgeführte Resorcinschmelze gab in alkalischer Lösung eine schwache Gelb-Grünfluorescenz.

Das Filtrat des Bombeninhalts wurde auf dem Wasserbad stark eingeengt und mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, wobei eine weiße Krystallmasse ausgeschieden wurde. Diese wurde auf Ton getrocknet (0,8 g), in wenig Wasser gelöst und durch konzentrierte Salpetersäure gefällt. Krystallform: äußerst feine Nädelchen. Nach mehrmaligem Umfällen zeigte das Material den Schmelzp. 282° im geschlossenen Röhrchen unter Aufschäumen und Zersetzung. Der Körper war stickstoffrei.

Digitized by Google

Der Körper zeigte alle Reaktionen der Mellitsäure, insbesondere ihr charakteristisches Ammoniumsalz und die Euchronreaktion. Der Schmelzpunkt unserer Säure ist mit 282° etwas gedrückt gegen den der von Baeyer erhaltenen von 286—288°.

I. 0,0942 g gaben 0,1497 CO_2 und 0,0240 H_2O.
II. 0,1454 g „ 0,2344 CO_2 „ 0,0354 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_6O_{12}$	Gef. I	Gef. II
C	42,10	43,34	43,97
H	1,76	2,86	2,72

Die Analysenwerte weichen von den berechneten Werten um einen außerhalb der Fehlergrenze liegenden Betrag ab, was vielleicht in geringen Verunreinigungen der Substanz, die sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen ließen, seine Ursache hat.

Oxydation des 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrindens zur Mellitsäure.

1,5 g des Dihydrindens wurden im Reagenzglas tropfenweise mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) versetzt, bis die anfänglich heftige Reaktion zu Ende war. Dann wurde bis auf 4 ccm Salpetersäure aufgefüllt und etwas über kleiner Flamme erwärmt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde 7 Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt. Das Oxydationsprodukt wurde zur Entfernung einiger gelblicher Flocken filtriert und auf dem Wasserbad unter Zusatz von rauchender Salpetersäure eingedampft. Die ausgeschiedene weiße Krystallmasse von äußerst feinen Nädelchen wurde auf Ton gebracht (0,9 g) und schmolz bei 281° im geschlossenen Röhrchen. Sie war stickstoffrei, erwies sich durch Mischprobe als identisch mit dem wasserlöslichen Oxydationsprodukt des 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dions und zeigte wie dieses sämtliche charakteristischen Reaktionen der Mellitsäure.

Die Substanz wurde mehrfach aus Wasser mit Sal-

Digitized by Google

petersäure umgefällt, bei 110° gewichtskonstant getrocknet und analysiert.

0,1038 g gaben 0,1653 CO_2 und 0,0266 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_6O_{12}$	Gef.
C	42,10	43,42
H	1,76	2,88

Die Analyse zeigt, daß auch die auf diesem Wege dargestellte Mellitsäure sich durch Umkrystallisieren nicht vollständig rein erhalten ließ.

Aufspaltung des 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dions zur 4,7-Dimethyl-2-diäthylbenzhydrinden-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure. (XXIV.)

Etwa 0,6 g des Indandions wurden mit 2—3 ccm Kalilauge 1:1 verkocht. Hierbei schmolz der Körper zunächst, ballte sich aber dann nach einigen Minuten zu einer bräunlichen Masse zusammen, von der das überschüssige Kali nach mehrmaligem Aufsieden abgegossen wurde. Der Klumpen wurde in Wasser gelöst und von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine ölige Säure ausfiel, die über Nacht zu einer harten Krystallmasse erstarrte. Diese wurde auf Ton getrocknet und aus wenig Ligroin umkrystallisiert. Hierbei schieden sich haarfeine, zentrisch gelagerte Nädelchen ab, die bei 120° erweichten, bei 123—124° schmolzen und bei 125° durchgeschmolzen waren.

Ausbeute: 0,5 g. Farbe: rein weiß. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Benzol, Petroläther. Spuren der Säure lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1387 g gaben 0,3890 CO_2 und 0,1176 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}O_8$	Gef.
C	76,68	76,49
H	9,37	9,49

Digitized by Google

Kondensation von Paraxylol mit der zweifach molekularen Menge Diäthylmalonylchlorid.

10,7 g Paraxylol ($^1/_{10}$ Mol) wurden mit 39,2 g Diäthylmalonylchlorid ($^2/_{10}$ Mol) unter Zuhilfenahme von 60 g Aluminiumchlorid, in 250 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, in der mehrfach beschriebenen Weise der Friedel-Crafts-Synthese unterworfen. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst Schwefelkohlenstoff und Diäthylmalonylchlorid übergingen. Sobald sich das Destillat zu trüben begann, und sich im Kühler Kryställchen absetzten, wurde die Vorlage gewechselt. Nach etwa dreistündiger Wasserdampfdestillation war das gesamte Reaktionsprodukt übergetrieben und in der Vorlage zu blättrigen, gelblichen Krystallen erstarrt. Diese wurden auf Ton getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte das Produkt den Schmelzp. 52—54° und erwies sich durch Mischprobe und Eigenschaften als identisch mit dem von Cohn[1]) beschriebenen und später von Freund, Fleischer und Prätorius näher untersuchten[2]) *4,7-Dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion.* (V.)

Die Rohausbeute an Indandion, das bei 50—52° schmolz, betrug 22,8 g und war, auf das angewandte Paraxylol berechnet, theoretisch.

Von dem der Theorie nach erwarteten 4,8-Dimethyl-2-diäthyl-6-diäthyl-1,3,5,7-tetraketo-s-benzdihydrinden ließ sich keine Spur nachweisen. Die einzige Wirkung der doppelten Menge Diäthylmalonylchlorid war die Bildung des Indandions, das nur einen Fünfring enthält, in theoretischer Ausbeute.

Versuche, das fertig gebildete 4,7-Dimethylbenz-2-diäthylindan-1,3-dion nochmals mit Diäthylmalonylchlorid zu kondensieren, um auf diesem Wege zu dem Tetraketo-

[1]) Martha Cohn. Diss. Freiburg i. B. (1913) S. 21.
[2]) Diese Annalen 411, 21 (1916).

Digitized by Google

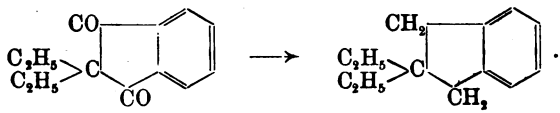
körper zu kommen, schlugen ebenfalls fehl. Es wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

III. Über höhere Diäthylindandionkondensationsprodukte des Benzols;

von *M. Freund, K. Fleischer* und *E. Gofferjé.*

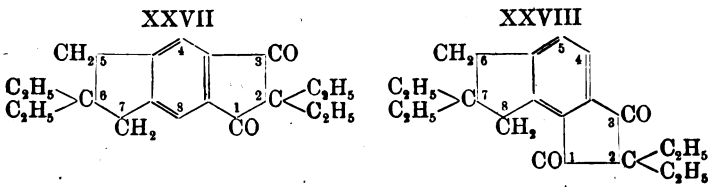
Da sich nach dem Reduktionsverfahren von Clemmensen die Darstellung der den Indandionen zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe so einfach gestaltet, schien es von Interesse, auch den aus dem einfachsten Diäthylindandion, dem Benz-2-diäthylindan-1,3-dion (XXV), entstehenden Kohlenwasserstoff kennen zu lernen. Das Reduktionsprodukt, ein farbloses Öl vom Siedep. 118° (16 mm) und der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}$, ist als Benz-2-diäthylhydrinden (XXVI) zu bezeichnen.

XXV → XXVI



Auch dieser Kohlenwasserstoff wurde nochmals mit Diäthylmalonylchlorid kondensiert. Hierbei können zwei Isomere entstehen, nämlich XXVII und XXVIII.

XXVII XXVIII



XXIX XXX

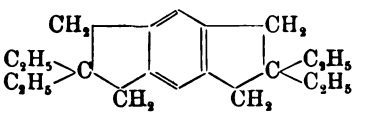
Digitized by Google

Diese sind als *2-Diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dion* (XXVII) und als *2-Diäthyl-7-diäthyl-v-benzdihydrinden-1,3-dion* (XXVIII) zu bezeichnen. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, das von 221—238° (14 mm) siedete, wobei eine Trennung der Isomeren durch Fraktionieren nicht zu erzielen war. Die Analysen des Öles wiesen auf $C_{20}H_{26}O_2$ hin.

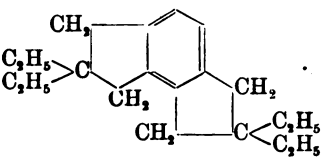
Daß tatsächlich ein Gemenge der oben erwähnten Indandione vorliegt, wurde durch den Abbau bewiesen, wobei *Pyromellit-*[1]) (XXIX) und *Mellophansäure*[2]) (XXX) (Schmelzp. 262° und 235°) entstanden. Die beiden Säuren treten zusammen im Verhältnis 2 : 3 auf, wobei der Hauptanteil auf die Mellophansäure entfällt. Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Bildung der beiden Indandione die Entstehung des Körpers XXVIII, der beide Fünfringe in vicinaler Reihenfolge enthält, besonders begünstigt wird.

Das Indandiongemisch wurde reduziert. Hierbei resultierte ein farbloses Öl vom Siedepunkt 200° (26 mm) und der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}$, in welchem ein Gemenge von *2-Diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden* (XXXI) und *2-Diäthyl-7-diäthyl-v-benzdihydrinden* (XXXII) vorliegt.

XXXI



XXXII



Bei der nochmaligen Kondensation des Kohlenwasserstoffgemisches mit Diäthylmalonylchlorid ist nur das 2-Diäthyl-7-diäthyl-v-benzdihydrinden (XXXII) zur Bildung eines Indandions befähigt. Tatsächlich ließ sich auch das erwartete Indandion (XXXV) isolieren, als ein farbloser, krystallisierter Körper vom Schmelzp. 62 bis 63°.

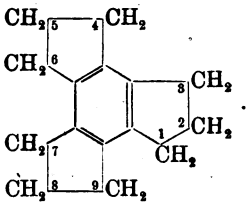
[1]) Diese Annalen **166**, S. 330 (1873).

[2]) Diese Annalen **166**, S. 335 (1873).

Digitized by Google

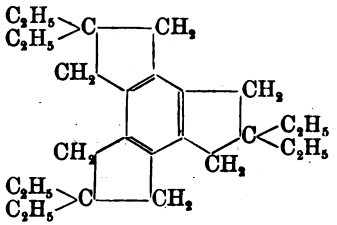
In diesem Körper liegt der erste Vertreter einer Körperklasse vor, deren Ringsystem aus einem Benzolkern besteht, an den drei reduzierte Fünfringe gelagert sind (XXXIII).

XXXIII

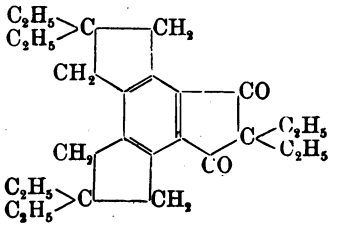


Wir schlagen hierfür die Bezeichnung Benztrihydrinden vor. Das Indandion XXXV ist dementsprechend als *2-Diäthyl-5-diäthyl-8-diäthylbenztrihydrinden-1,3-dion* zu bezeichnen.

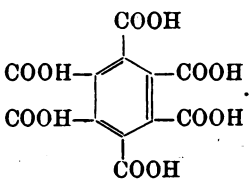
XXXIV



XXXV



XXXVI



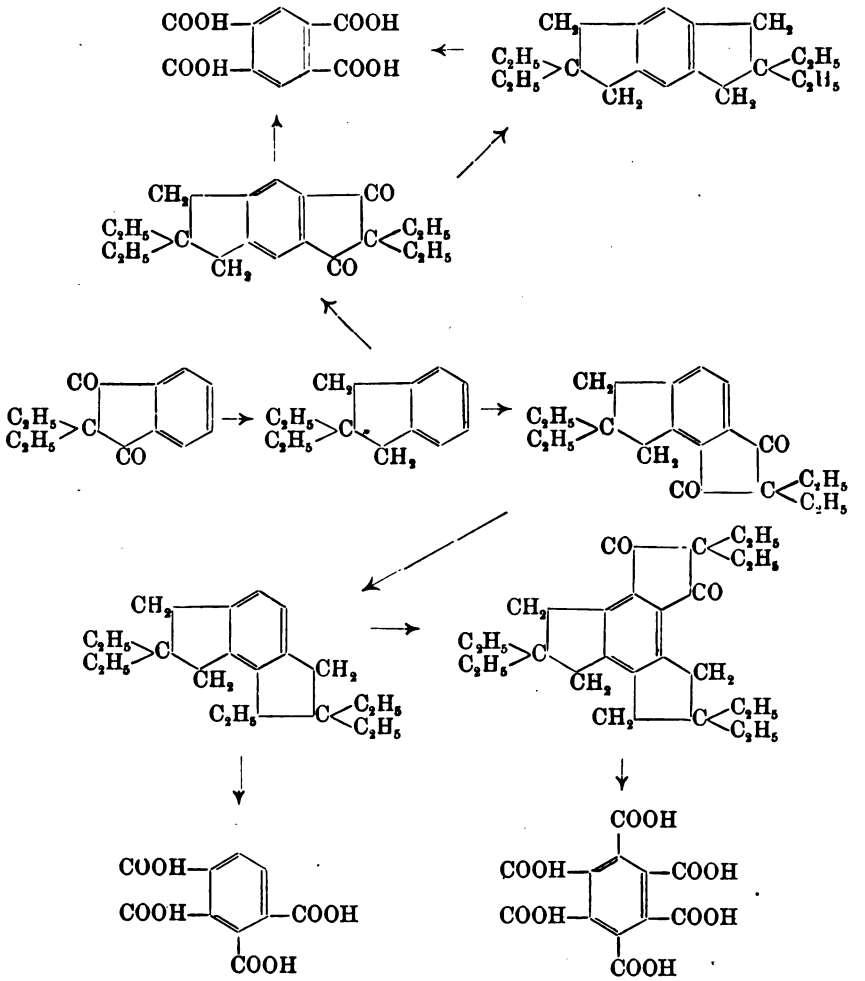
Bei energischer Oxydation gab das Indandion Mellitsäure (XXXVI).

Leider ließ sich das Indandion nicht in genügend großer Menge darstellen, um die Reduktion zum zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff (XXXIV) zu ermöglichen.

Digitized by Google

Das *2-Diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden* (XXXI) kann bei der Kondensation mit Diäthylmalonylchlorid der Theorie nach nur ein acyclisches Diketon bilden, das sich aber nicht im Reaktionsprodukt auffinden ließ. Wahrscheinlich ist der Kohlenwasserstoff nicht in Reaktion mit dem Chlorid getreten.

In der folgenden Tabelle sind die Übergänge von Teil III übersichtlich zusammengestellt.



Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Darstellung des 2-Diäthylbenzindan-1,3-dions (XXV).

Die von Freund und Fleischer angegebene Vorschrift[1]) erfuhr einige Änderungen. 59,1 g Diäthylmalonylchlorid und 24 g trocknes Benzol (0,3 Mol) wurden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in dieses Gemisch wurden 90 g feingepulvertes Aluminiumchlorid auf einmal eingetragen. Nach einigen Augenblicken begann eine lebhafte Entwicklung von Salzsäuregas. Als die Reaktion unter häufigem Umschütteln des Kolbens in der Kälte zu Ende geführt war, wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eis wurden zwei in der oben beschriebenen Weise ausgeführte Ansätze vereinigt und gemeinschaftlich mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst Schwefelkohlenstoff und unverändertes Diäthylmalonylchlorid übergingen. Sobald das Destillat milchig getrübt war, wurde die Vorlage gewechselt und so lange destilliert, bis die mit den Wasserdämpfen übergehenden Öltröpfchen krystallinisch erstarrten, was nach etwa achtstündigem Durchleiten erreicht war. Im Kolben blieb ein schweres Öl zurück. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein hellgelbes Öl, das 2-Diäthylbenzindan-1,3-dion zurück. Dieses wurde durch Erhitzen auf 200° von einem stechend riechenden, sauren Vorlauf befreit und im Vakuum destilliert. Hierbei ging es bei 12 mm zwischen 149° und 158° über. Ausbeute 72 g.

Das bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene dunkle Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Erhitzen auf 200° im Vakuum destilliert. Hierbei ging zwischen 200° und 250° bei 14 mm Druck ein braunrotes Öl über, das in

[1]) Diese Annalen **373**, S. 310 (1910).

Digitized by Google

der Vorlage sofort zu Krystallen erstarrte. Die Krystallmaße (17,2 g) wurde auf Ton gepreßt und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als das symmetrische Diäthyldibenzoylmethan vom Schmelzp. 103 bis 105°.

Reduktion des 2-Diäthylbenzindan-1,3-dions zum 2-Diäthylbenzhydrinden (XXVI).

70 g des Indandions wurden mit 590 g amalgamiertem Zink in der bereits mehrfach beschriebenen Weise mit Hilfe von etwa einem Liter konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 16 Stunden lang reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Kondensat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein farbloses Öl zurück, das bei 16 mm über Natrium destilliert wurde.

Es wurden 3 Fraktionen aufgefangen.

I.	100—118°	3,0 g
II.	118°	41,1 g
III.	118—121°	1,2 g

Es verblieb kein Rückstand.

Sämtliche 3 Fraktionen waren farblose, stark lichtbrechende Öle von angenehmem Geruch.

Fraktion II wurde analysiert.

I. 0,1371 g gaben 0,4511 CO_2 und 0,1343 H_2O.
II. 0,1131 g „ 0,3719 CO_2 „ 0,1117 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{18}$	Gef. I	Gef. II
C	89,60	89,73	89,68
H	10,40	10,96	10,80

Die Dichte der Hauptfraktion betrug D = 0,9162. Ihr Brechungsexponent wurde mit dem Refraktometer von Zeiss-Abbe bestimmt: $n_D = 1{,}5135$ bei 25°.

Molekularrefraktion:

	Ber. für $C_{13}H_{18}$		Gef. (Lorenz-Lorentz)
M	56,55	M	57,20

Digitized by Google

Kondensation des 2-Diäthylbenzhydrindens mit Diäthylmalonylchlorid (XXVII und XXVIII).

34,8 g des Hydrindens ($^2/_{10}$ Mol.) und 39,2 g Diäthylmalonylchlorid wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstofflösung mit 60 g Aluminiumchlorid kondensiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das rohe Kondensationsprodukt wurde einmal im Vakuum destilliert, wobei 50,1 g ziemlich reines Produkt erhalten wurden, was einer Ausbeute von 84 Proz. entspricht. Dieses Produkt ergab, bei 14 mm fraktioniert:

I.	200—220°	2,5 g
II.	221—225°	15,0 g
III.	225—230°	13,9 g
IV.	230—238°	14,1 g
V.	238—250°	2,7 g

Rückstand: 1,5 g.

Sämtliche Fraktionen waren gelbe, dickflüssige Öle von aromatischem Geruch und erwiesen sich alle als halogenfrei.

Fraktion III und IV wurden analysiert.

Fraktion III, 0,1645 g gaben 0,4883 CO_2 und 0,1343 H_2O.
„ IV, 0,1601 g „ 0,4730 CO_2 „ 0,1264 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_2$	Gef. III	Gef. IV
C	80,50	80,95	80,59
H	8,79	8,73	8,83

Die Analysen weisen darauf hin, daß Fraktion III und IV die Zusammensetzung von Tetra-äthylbenzdihydrindendionen haben.

Oxydation von Fraktion III und IV unter Druck.

Je 3 g Indandion von Fraktion III und IV wurden mit 6 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) und 3 ccm Wasser im Rohr 7 Stunden auf 150° erhitzt. Die Oxydationsprodukte waren in beiden Fällen klare, gelbliche Flüssigkeiten, auf denen ein wenig von einem zähen, gelben Öl schwamm. Von diesem wurde abfiltriert und die Oxydationsprodukte beider Fraktionen auf dem

Digitized by Google

Wasserbad stark eingedampft. Auf Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure erstarrten beide zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde auf Ton getrocknet und betrug bei Fraktion III 1,2 g, bei Fraktion IV 1,4 g Rohprodukt. Beide wurden durch Stehen im Vakuum von noch anhaftender Salpetersäure befreit und auf dem Wasserbad in je 5 ccm heißem Wasser gelöst. Dann wurden beide Lösungen erkalten lassen, wobei sie beide reichliche Mengen feiner Krystalle von der Form rhombischer, glasglänzender Prismen abschieden. Von diesen wurde abfiltriert, wobei mit sehr wenig Wasser nachgewaschen wurde. Von den Filtraten wird später die Rede sein.

Aus Fraktion III schieden sich 0,21 g, aus Fraktion IV 0,20 g Kryställchen ab.

Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und waren frei von Stickstoff.

Die bei 110° entwässerten Substanzen sowohl, als auch ihre Mischprobe schäumten bei 262° auf, erstarrten wieder und schmolzen dann gegen 284°.

Dieser Schmelzpunkt entspricht dem von Baeyer mit 264° bzw. 286° angegebenen Schmelzpunkt der Pyromellitsäure und ihres Dianhydrids. Auch stimmten Krystallform, Löslichkeit und Krystallwassergehalt mit dem von Baeyer angegebenen überein.

Die im Exsiccator getrockneten Substanzen wurden bei 110° im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

Fraktion III: 0,0939 g verloren 0,0116 H_2O.
„ IV: 0,1115 g „ 0,0139 H_2O.

Gewichtsabnahme bei Verlust von 2 Mol. Krystallwasser:

Ber.	Gef.	
	III	IV
12,51	12,35	12,46

Die Analysen der entwässerten Oxydationsprodukte ergaben die Zusammensetzung einer Benzoltetracarbonsäure.

Fraktion III: 0,0823 g gaben 0,1414 CO_2 und 0,0233 H_2O.
Fraktion IV: 0,0976 g gaben 0,1680 CO_2 und 0,0229 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef. I	Gef. II
C	47,22	46,86	46,95
H	2,38	2,63	2,63

Die Filtrate III und IV wurden auf dem Wasserbade etwas eingeengt und mit rauchender Salpetersäure aus ihnen eine weiße Krystallmasse gefällt. Krystallform: kleine sechsseitige Blättchen. Diese wurden auf Ton getrocknet. Fraktion III ergab 0,54 g, Fraktion IV 0,52 g einer Substanz, die bei 225° zu erweichen begann und bei 235° hochging. Eine Mischprobe schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Substanzen waren stickstofffrei. Beide Substanzen erwiesen sich durch ihre Eigenschaften als Mellophansäure.

Sie wurden bei 110° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet und analysiert. Die Analysen weisen auf eine Benzoltetracarbonsäure hin.

Fraktion III: 0,1631 g gaben 0,2806 CO_2 und 0,0404 H_2O.
Fraktion IV 1): 0,1568 g „ 0,2700 CO_2 „ 0,0411 H_2O.
Fraktion IV 2): 0,1321 g „ 0,2278 CO_2 „ 0,0311 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef. III	Gef. IV 1)	Gef. IV 2)
C	47,22	46,92	47,02	47,02
H	2,38	2,77	2,93	2,63

In der oben beschriebenen Weise wurde auch Fraktion II des Indandiongemisches oxydiert und aufgearbeitet. Auch hier ließ sich zeigen, daß das Oxydationsprodukt ein Gemisch von Pyromellit- und Mellophansäure war.

Reduktion des Indandiongemisches zu den Kohlenwasserstoffen XXXI und XXXII.

Die ersten 4 Fraktionen des Indandiongemisches wurden vereinigt. Hiervon wurden 20 g mit 160 g amalgamierten Zinkspänen und konz. Salzsäure 16 Stunden reduziert. Das Reduktionsprodukt war mit Wasserdämpfen nur sehr schwer flüchtig; deshalb wurde das

Digitized by Google

Reaktionsgemisch ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde über Natrium auf 200° erhitzt und im Vakuum bei 26 mm Druck destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 195° und 205° überging.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, schwach opalisierendes Öl. Er ist geruchlos. Nach längerem Stehen schieden sich wenig farblose Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 64° schmolzen. Für eine nähere Untersuchung war die Menge zu gering.

Die Analyse des Öls ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}$.

0,1518 g gaben 0,4941 CO_2 und 0,1519 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{30}$	Gef.
C	88,82	88,78
H	11,19	11,09

Die Dichte bei 20°: = 0,941, n_D = 1,5182

Molekularrefraktion:

Ber. für $C_{20}H_{30}$	Gef. (Lorenz-Lorentz
86,67	87,09

Darstellung des 2-Diäthyl-5-diäthyl-8-diäthylbenztrihydrinden-1,3-dions (XXXV).

18 g des Gemisches von 2-Diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden und 2-Diäthyl-7-diäthyl-v-benzdihydrinden wurden in der gewöhnlichen Weise mit 19 g Diäthylmalonylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstofflösung durch 35 g Aluminiumchlorid kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Zersetzen mit Eis durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Diäthylmalonylchlorid befreit, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf 200° erhitzt, um einen fettsäureartig riechenden Vorlauf (Diäthylessigsäure) zu entfernen. Das Öl wurde sodann im Vakuum destilliert, wobei 18,9 g eines rötlichen, zähen Öles erhalten wurden. Dieses wurde bei 19 mm Druck fraktioniert.

Digitized by Google

I.	180—250° . . . . . 3,3 g
II.	250—265° . . . . . 3,5 g
III	265—280° . . . . . 5,1 g
IV.	280—300° . . . . . 4,3 g

Sämtliche Fraktionen waren rötliche Öle.

Fraktion I war leichtflüssig, Fraktion II—IV zähflüssig. Nach längerem Stehen schieden Fraktion III und IV feine Krystalle ab, die durch Aufstreichen auf Ton von den Mutterlaugen befreit wurden. Es blieben im ganzen 2,3 g Krystalle zurück, die, mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 62—63° schmolzen und in Form von glänzenden, sechsseitigen Schüppchen krystallisierten. Zur Analyse wurde im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

I. 0,1655 g gaben 0,4980 CO_2 und 0,1479 H_2O.
II. 0,1576 g „ 0,4756 CO_2 „ 0,1412 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{38}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	82,17	82,06	82,30
H	9,72	10,00	9,98

Die Analysen weisen auf das 2-Diäthyl-5-diäthyl-8-diäthylbenztrihydrinden-1,3-dion hin.

Fraktion II war nicht krystallisiert zu erhalten. Sie wurde der Orientierung halber analysiert.

0,1333 g gaben 0,4133 CO_2 und 0,1230 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{38}O_2$	Gef.
C	82,17	84,79
H	9,72	10,86

Die Analysenwerte liegen außerhalb der Fehlergrenze. Daß aber auch in dieser Fraktion, wenn auch nicht ganz reines Indandion vorliegt, wurde durch den Abbau gezeigt. Bei der Oxydation von 2 g Substanz mit 5 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser während 7 Stunden bei 140—150° wurde als einziges Oxydationsprodukt Mellitsäure gefaßt, die durch Mischprobe und alle ihre Eigenschaften festgestellt wurde.

Digitized by Google

IV. Über eine neue Darstellungsmethode der Pyromellitsäure;

von *M. Freund, K. Fleischer* und *Ed. Gofferjé.*

Die Pyromellitsäure wurde zuerst von Erdmann[1]) durch Erhitzen von mellitsaurem Natron mit Schwefelsäure dargestellt, eine Methode, die später von Baeyer[2]) verbessert wurde. Neuerdings hat H. Meyer[3]) dieses Verfahren so weit vervollkommnet, daß es ihm gelang, bis zu 30 Proz. der angewandten Mellitsäure zu Pyromellitsäure abzubauen. Außerdem wurde die Säure bei der Oxydation des 1,2,4,5-Tetramethylbenzols, des Durols, erhalten.[4]) Sie entsteht auch bei der Oxydation von Holzkohle mit konzentrierter Schwefelsäure.[5]) Feist[6]) hat sie als erster aus einem aliphatischen Stoff, nämlich von dem Dibromglutarsäureester aus synthetisiert.

Ein Verfahren, die Pyromellitsäure in guter Ausbeute darzustellen, ist von Mills[7]) angegeben.

Wird nämlich Pseudocumol mit Acetylchlorid kondensiert, so tritt der Acetylrest, wie Claus und Schmid[8]) gezeigt haben, ausschließlich in 5-Stellung ein, so daß das 1,2,4-Trimethyl-5-acetylbenzol entsteht. Aus diesem erhielt Mills durch Behandlung mit Bromlauge Durylsäure, die mit Kaliumpermanganat zu Pyromellitsäure oxydiert wurde.

Da das 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol (II) durch unsere Darstellungsweise zu einem leicht zugänglichen Kohlenwasserstoff geworden ist, lag der Gedanke nahe, es an

---

[1]) Diese Annalen **80**, 281 (1851).
[2]) Diese Annalen Suppl. **7**, 36 (1870).
[3]) Monatshefte f. Chemie **35**, 392 (1914).
[4]) Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 2517 (1884).
[5]) Verneuil, Compt. rend. **132**, 1342 (1901).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 135 (1911).
[7]) Journ. Chem. Soc. **101**, II. 2192 (1912).
[8]) Diss. Freiburg 1887, S. 11—12.

Digitized by Google

Stelle des unzugänglichen Pseudocumols als Ausgangsmaterial zu wählen.

Bei der Kondensation mit Acetylchlorid erhielten wir das gewünschte Keton als farbloses Öl vom Siedepunkt 145° (19 mm), das bei Zimmertemperatur zu prachtvollen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 30—31° erstarrte. Das Semicarbazon war einheitlich und schmilzt bei 175°, was auf die Einheitlichkeit des Ketons hinweist.

Bei der Oxydation des Ketons mit Salpetersäure unter Druck wurde Pyromellitsäure (Schmelzp. 260°) mit 75 Proz. der Theorie erhalten (XL) und zwar als das einzige Oxydationsprodukt unter den gewählten Versuchsbedingungen.

Andere Benzoltetracarbonsäuren, die auf das Entstehen von isomeren Ketonen hinwiesen, ließen sich nicht beobachten. Wie beim Pseudocumol entsteht auch hier von den drei theoretisch möglichen Ketonen nur das, welches den Acetylrest in Stellung 5 enthält (XXXVIII). Es ist als *1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol* zu bezeichnen.

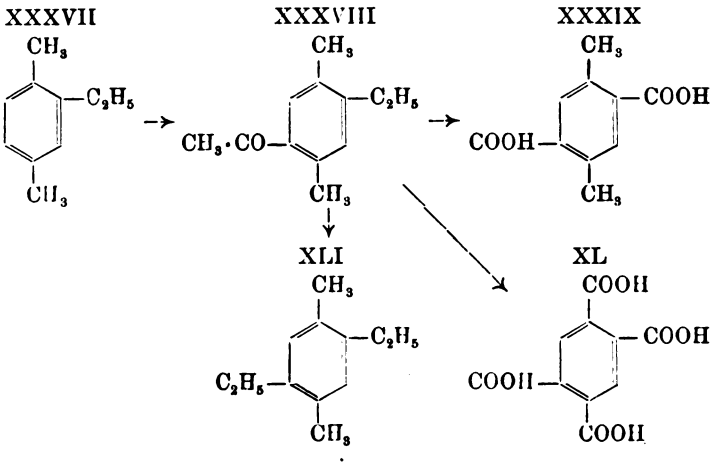
Einmal gelang es, bei gelinderer Oxydation des Ketons ein Zwischenprodukt zu fassen, das bei 340° bis 350° sublimierte und die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_4$ besaß. Es erwies sich mit allen seinen Eigenschaften als identisch mit der von Schnapauff[1]) aus dem Durol dargestellten *1,4-Dimethylbenzol-2,5-dicarbonsäure* (XXXIX).

Das 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzol wurde mit amalgamiertem Zink und Salzsäure zu *1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol* vom Siedep. 105° (15 mm) reduziert (Formel XLI).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2510 (1886). Die Konstitution der Säure ist dadurch bewiesen, daß bei der Destillation des Bariumsalzes mit Kalk p-Xylol entsteht.

Digitized by Google



Experimenteller Teil.

Kondensation von 2-Äthyl-1,4-dimethylbenzol mit Acetylchlorid (XXXVIII).

Etwa 20 g feingepulvertes Aluminiumchlorid wurden in einem Kolben, der mit Rückflußkühler versehen war, mit 150 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Schütteln das Gemisch von Kohlenwasserstoff (67 g) und Acetylchlorid (39 g) eingetragen, wobei heftige Salzsäuregasentwicklung erfolgte. Nachdem die ganze Menge Gemisch zugegossen war, wurden noch 15 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Sodann wurde das Gemisch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und mit Eis zersetzt. Das Gemisch wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei der Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaktion getretener Kohlenwasserstoff abgeblasen wurden. Sobald sich das Destillat durch übergehendes Keton leicht gelblich färbte und einen schwachen, an Acetophenon erinnernden Geruch annahm, wurde die Destillation unterbrochen. Der Kolbeninhalt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Das

Digitized by Google

zurückbleibende, dunkel gefärbte Öl wurde bei gewöhnlichem Druck bis auf 200° erhitzt und im Vakuum bei 19 mm Druck destilliert. Dieses Rohdestillat betrug 39 g und wurde im Vakuum bei 19 mm fraktioniert. Es wurden fünf Fraktionen aufgefangen.

I.	100—130°	3,8 g,
II.	131—142°	5,1 g,
III.	143—145°	12,8 g,
IV.	145—147°	12,4 g,
V.	147—160°	4,4 g.

Ein Rückstand verblieb nicht.

Sämtliche Fraktionen waren farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die einen schwachen Geruch besaßen. Fraktion II—V erstarrten bei Zimmertemperatur zu einer glasigen Masse von wohlausgebildeten Prismen, die, auf Ton ausgestrichen, bei 30—31° schmolzen.

Fraktion IV wurde analysiert und optisch untersucht. Die Analysen weisen auf ein *Dimethyläthylacetylbenzol* hin.

I. 0,2179 g gaben 0,6513 CO_2 und 0,1828 H_2O.
II. 0,1557 g „ 0,4682 CO_2 und 0,1310 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O$	Gef. I	Gef. II
C	81,77	81,52	81,99
H	9,15	9,38	9,41

Die Dichte von Fraktion IV betrug D = 0,9832 bei 20°. Ihr Brechungsexponent wurde mit dem Refraktometer von Zeiss-Abbe bestimmt und betrug n_D = 1,5352 bei 20°.

Molekularrefraktion:

Ber. für $C_{12}H_{16}O$	Gef. (Lorenz-Lorentz)
56,24	55,75

Das bei der Darstellung des Ketons erhaltene Wasserdampfdestillat wurde auf etwa mit den Wasserdämpfen übergegangenes Keton und nicht in Reaktion getretenen Ausgangskohlenwasserstoff verarbeitet. Zu diesem Zweck wurde das ölige Destillat in Äther aufgenommen, vom Wasser abgetrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Schwefelkohlen-

Digitized by Google

stoffs wurde der Rückstand bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es wurde eine Fraktion zwischen 180° und 220° aufgefangen, die der Hauptsache nach aus 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol bestand und beim Destillieren über Natrium den Siedepunkt des reinen Kohlenwasserstoffs zeigte. Auf diese Weise ließen sich 20 g Kohlenwasserstoff zurückgewinnen. Eine zweite Fraktion zwischen 220° und 260° gab beim nochmaligen Destillieren etwa 2 g unreines Keton, das durch sein Semicarbazon vom Schmelzp. 175° identifiziert wurde.

Semicarbazon des 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzols.

Eine Probe des Ketons wurde in Alkohol gelöst und eine konzentrierte wäßrige Lösung von gleichen Teilen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zugefügt. Sodann wurde das Ganze erwärmt und mit so viel Alkohol versetzt, bis alles Öl gelöst blieb. Beim Erkalten, schneller beim Anreiben, schied die Lösung reichliche Mengen feiner weißer Kryställchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert, sich in feinen, langgestreckten, rhombischen Täfelchen ausschieden und scharf bei 175° schmolzen. Die Mutterlaugen lieferten beim Konzentrieren noch eine kleine Menge Semicarbazon vom Schmelzp. 173–174°. Die Substanz wurde bei 80° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0,1138 g gaben 0,2770 CO_2 und 0,0833 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{19}N_3O$	Gef.
C	66,89	66,39
H	8,21	8,18

Oxydation des 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzols (XXXVIII) *mit Salpetersäure unter Druck zur Pyromellitsäure* (XL).

2 g Keton wurden mit 5 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) und 2 ccm Wasser 6–7 Stunden im Rohr auf 150–160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein gelblicher Krystallbrei, wurde nach dem Erkalten auf Ton gestrichen. Hierbei wurden 2,3 g einer weißen,

Digitized by Google

blättrigen Krystallmasse erhalten, die bei 252° hochging und bei 280° schmolz.

Zur Analyse wurde ein Teil aus Wasser umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in glasglänzenden, rhombischen Blättchen, die, nach dem Entwässern bei 110°, bei 260° hochgingen und bei 282° schmolzen. Diese beiden Schmelzpunkte entsprechen denen der Pyromellitsäure und ihres Dianhydrids.

0,1486 g (exsiccatortrocken) verloren im Vakuum bei 110° 0,0180 g.

	Ber. für $C_{10}H_6O_8 + 2H_2O$	Gef.
$2H_2O$	12,51	12,12

0,1259 g, entwässert, gaben 0,2187 CO_2 und 0,0324 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef.
C	47,22	47,38
H	2,38	2,88

Die rohe Pyromellitsäure ist für präparative Zwecke genügend rein. Die Ausbeute beträgt 75 Proz. der Theorie an krystallwasserhaltiger Säure.

Einmal wurde die oben beschriebene Oxydation von 2 g Keton mit nur 4 ccm Salpetersäure bei 140—150° vorgenommen. Hierbei wurden 2 g Pyromellitsäure erhalten, die stark verunreinigt war. Beim Auflösen in heißem Wasser blieben 0,23 g eines weißen Pulvers ungelöst. Dieses erwies sich als unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur aus viel absolutem Alkohol ließ es sich umkrystallisieren, wobei sich die Substanz in feinen Prismen ausschied. Sie sublimierte bei 340° bis 350° ohne zu schmelzen in glasglänzenden Blättchen. Das umsublimierte Material erwies sich durch seine Eigenschaften und die Analyse als die von Schnapauff beschriebene 1,4-Dimethylbenzol-2,5-dicarbonsäure (XXXIX).

0,1042 g gaben 0,2359 CO_2 und 0,0481 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gef.
C	61,82	61,73
H	5,19	5,17

Digitized by Google

Reduktion des 1,4-Dimethyl-2-äthyl-5-acetylbenzols zum 1,4-Dimethyl-2,5-diäthylbenzol (XLI).

17,6 g Keton ($^1/_{10}$ Mol.) wurden mit 60 g amalgamiertem Zink und 200 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in der mehrfach beschriebenen Weise im Lauf von 10 Stunden reduziert. Nach Beendigung der Reduktion schwamm das Reaktionsprodukt als farbloses, stark blau fluorescierendes Öl auf der sauren Flüssigkeit. Der Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei er seine Fluorescenz verlor. Das Kondensat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde im Vakuum von 15 mm Druck über Natrium destilliert. Ausbeute: 13,5 g an zwischen 103° und 110° siedendem Kohlenwasserstoff.

Die Fraktion 104,5—105° (5,4 g) wurde analysiert und optisch bestimmt. Sämtliche Fraktionen waren farblose, stark lichtbrechende Öle von schwachem angenehmem Blumenduft.

Die Analyse weist auf ein Dimethyldiäthylbenzol hin.

0,1019 g gaben 0,3305 CO_2 und 0,1022 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}$	Gef.
C	88,83	88,46
H	11,19	11,49

Die Dichte der Fraktion 104,5—105° betrug D = 0,8803 bei 20°.

Ihr Brechungsexponent wurde mit dem Refraktometer von Zeiss-Abbe bestimmt: n_D = 1,5091.

Molekularrefraktion:

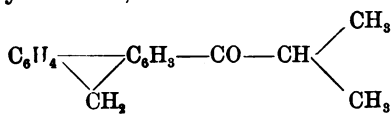
Ber. für $C_{12}H_{18}$	Gef. (Lorenz-Lorentz)
54,05	54,97

Digitized by Google

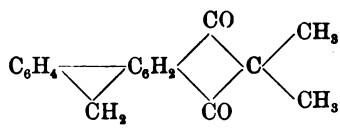
V. Uber Indandione aus Dimethylmalonylchlorid und Fluoren;

von *M. Freund, K. Fleischer* und *J. Stemmer.*[1])

Bei der Einwirkung des Dimethylmalonylchlorids auf Fluoren konnten wir durch fraktionierte Krystallisation drei feste Verbindungen isolieren. Die eine (Schmelzp. 80—82°) hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O$ des Isobutyrylfluorens;

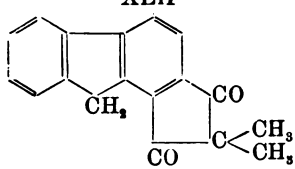


Sie ist durch Umwandlung des Dimethylmalonylchlorids in Isobutyrylchlorid und Einwirkung des letzteren auf Fluoren entstanden. Die beiden anderen (Schmelzp. 220—221° bzw. 156—158°) haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_2$, sind also isomer. Sie besitzen die Eigenschaften der Indandione und sind als Fluorendimethylindandione zu betrachten.

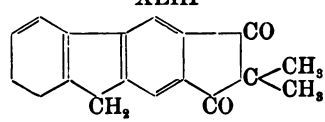


Der Theorie nach kommen 4 Formeln in Betracht:

XLII



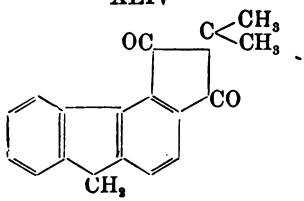
XLIII



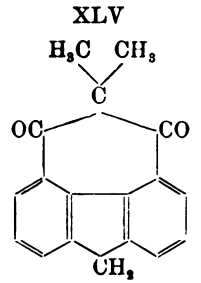
[1]) Vgl. Johann Stemmer, Beitrag zur Kenntnis der disubstituierten Indandione; Inaug.-Dissertation der kgl. Universität Frankfurt 1916.

Digitized by Google

XLIV



XLV



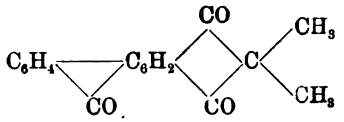
Die Entscheidung, an welcher Stelle der Indandionkomplex der beiden Isomeren sich dem Fluorenring angegliedert hat, hat sich nicht treffen lassen. Daß der Dimethylmalonylrest in die 4,5-Stellung des Fluorens eingetreten ist, ist sehr unwahrscheinlich, da ein derartiger Körper einen Siebenring aufweist und voraussichtlich andere Eigenschaften haben würde, wie die gewöhnlichen fünfgliedrigen Indandione. Danach kommt die Formel XLV außer Betracht.

Es blieb somit für die beiden Körper die Wahl zwischen den Formeln XLII, XLIII und XLIV. Es wurden Versuche angestellt, durch direkte Oxydation die beiden Indandione zu Polycarbonsäuren abzubauen. Dabei hätte aus den Verbindungen der Formel XLII und XLIV die Melophansäure und aus XLIII die Pyromellitsäure entstehen müssen. Jedoch blieben alle Versuche trotz vielfacher Abänderungen der Bedingungen ergebnislos. Aufspaltungsprodukte mit Alkali konnten ebenfalls nicht erhalten werden. Die höher schmelzende Verbindung haben wir als *α-Fluorendimethylindandion*, das Isomere vom Schmelzp. 156—158° als *β-Fluorendimethylindandion* bezeichnet.

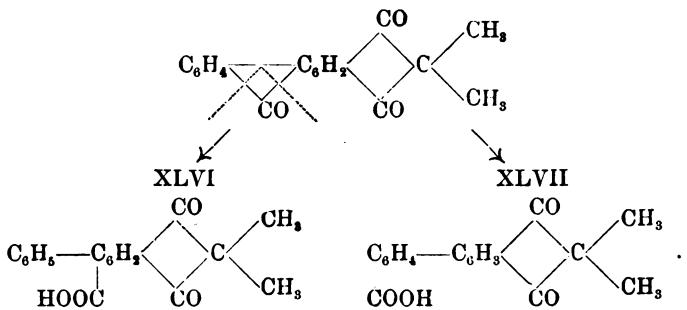
Durch Kochen mit Natriumbichromat in Eisessiglösung wurden beide Indandione zu Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3$ oxydiert. Sie können als die zugehörigen α- und β-Fluorenonindandione von der Konstitution

Digitized by Google

XLVI



aufgefaßt werden. Während die beiden Fluorenindandione gegen Alkali beim Kochen beständig sind, ließ sich das β-Fluorenonindandion zu einer um ein Mol. Wasser reicheren Säure aufspalten. Als Ort der Anlagerung des Wassers kommt jedenfalls die Ketogruppe des Fluorenons in Betracht. Demzufolge ließe sich die Konstitution der erhaltenen β-Diphenyldimethylindandionmonocarbonsäure entweder durch Formel XLVI oder XLVII ausdrücken:

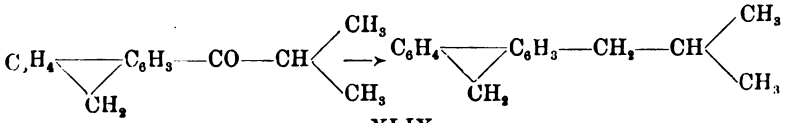


Die drei Kondensationsprodukte aus Fluoren ließen sich nach Clemmensen[1]) zu festen Kohlenwasserstoffen reduzieren. Aus dem Isobutyrylfluoren geht eine bei 68 bis 70° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}$ hervor, die als *Isobutylfluoren* (XLVIII) zu bezeichnen ist. Die beiden Fluorenindandione werden in isomere Hydrindenderivate von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}$ übergeführt. Aus dem bei 220—221° schmelzenden α-Fluorenindandion erhält man das *α-Fluorendimethylhydrinden* (XLIX) vom Schmelzp. 128—129°, während das β-Fluorenindandion zu einem *β-Fluorendimethylhydrinden* (XLIX) vom Schmelzp. 135—137° reduziert wird.

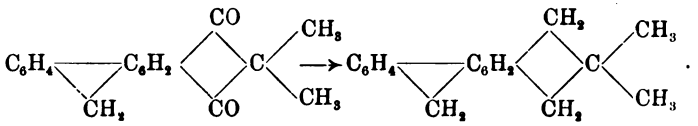
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1915).

Digitized by Google

XLVIII



XLIX



Experimenteller Teil.

Kondensation des Dimethylmalonylchlorids mit Fluoren.[1])

0,2 Mol Fluoren wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu 0,3 Mol Dimethylmalonylchlorid gegeben. Man nimmt hier einen Überschuß an Chlorid, damit das mit Wasserdampf nicht flüchtige Fluoren vollständig zur Reaktion gebracht wird. In dieses Gemisch wurden im Verlauf von einer halben Stunde portionsweise 70 g Aluminiumchlorid eingetragen, zunächst in sehr kleinen Mengen, da sonst das Reaktionsprodukt leicht anorganische Beimengungen enthielt, die nur sehr schwer entfernt werden konnten. Nach vollendetem Eintragen und $1^1/_2$ stündigem gelindem Erwärmen wurde mit Eis zersetzt und zwei Stunden mit Dampf destilliert. Das im Kolben verbleibende Reaktionsprodukt (52 g) bestand aus einer festen Masse, die in Chloroform aufgenommen und nach dessen Verdunsten zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde. Da durch nochmalige fraktionierte Destillation die verschiedenen nebeneinander gebildeten Verbindungen nicht voneinander getrennt werden konnten, so wurde fraktionierte Krystallisation aus Benzol vorgenommen. Aus 90 g des von zwei Ansätzen herrührenden und bei der ersten Vakuumdestillation erhaltenen Produktes wurden zunächst sechs Fraktionen abgeschieden:

[1]) Die Kondensationsprodukte des Diäthylmalonylchlorids mit Fluoren ließen sich weder durch Destillation, noch durch Krystallisation voneinander trennen.

Digitized by Google

I. Schmelzp. 207—216°, 10 g;
II. „ 195—210°, 8,5 g;
III. „ 148—155° (135°), 17,6 g;
IV. „ 110—145° (98°), 12 g;
V. „ 70—115°, 18,5 g;
VI. ein mit Öl stark durchsetzter fester Körper.

Aus den Fraktionen I und II wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol ein weißer Körper (11 g) erhalten, der bei 220—221° konstant schmolz. Die aus den Mutterlaugen ausgeschiedenen Substanzen wurden mit den Fraktionen III und IV vereinigt und daraus nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol 15 g eines weißen Produktes vom konstanten Schmelzp. 156—158° isoliert. Aus der V. Fraktion ließ sich durch Kochen mit wenig Petroläther eine geringe Menge einer weißen Substanz extrahieren, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 80—82° schmolz (1,5 g).

α-Fluorendimethylindandion.

Durch die Analysen konnte festgestellt werden, daß in dem Kondensationsprodukt vom Schmelzp. 220—221° ein Körper vom Typus eines Indandions vorlag, den wir „α-Fluorendimethylindandion" bezeichnet haben.

I. 0,1467 g gaben 0,4403 CO_2 und 0,0720 H_2O.
II. 0,1485 g „ 0,4474 CO_2 „ 0,0683 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	82,41	81,86	82,17
H	5,38	5,49	5,15

Das Indandion krystallisierte in winzigen Nadeln. Es war leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol und Toluol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig und unlöslich in Ligroin.

Der Versuch einer Nitrierung nach der Methode, wie sie Diels[1]) mit Fluoren durchgeführt hat, war ohne Erfolg; es wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Der Versuch, das Indandion mit Oxalsäureester zu

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, S. 1758 (1901).

Digitized by Google

einem dem Fluorenoxalester analogen Körper zu kondensieren, führte zu keinem krystallinischen Produkt.

Gab man zu einer Lösung von Natrium in Alkohol etwas Fluorenindandion, so färbte sich die Lösung beim Erwärmen zuerst rot. Bei weiterem Kochen wurde sie blau; diese Färbung schlug an der Luft wieder in Rot um. Beim Erkalten und Ansäuren schied sich ein rot gefärbtes Produkt aus. Wird dieses auf Ton gebracht und dann mit Benzol gewaschen, so färbte sich das Lösungsmittel rot und der Rückstand wurde fast weiß. Er erwies sich als Fluorenindandion.

1 g α-Fluorenindandion wurde mit 30 ccm rauchender Salpetersäure am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht. Beim Verdünnen der klaren Lösung mit Wasser fiel ein amorpher, stickstoffhaltiger, gelber Körper aus, der abgesaugt und auf Ton gebracht wurde. In Benzol und Eisessig war er leicht, in Ligroin unlöslich; in Alkohol löste er sich mit blauer Farbe.

β-Fluorendimethylindandion.

Das Kondensationsprodukt vom Schmelzp. 156—158° sinterte schon bei 154°.

I. 0,1840 g gaben 0,5557 CO_2 und 0,0883 H_2O.
II. 0,1768 g „ 0,5324 CO_2 „ 0,0875 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	82,41	82,37	82,13
H	5,38	5,36	5,54

Es krystallisierte in kleinen Nadeln, löste sich leicht in Chloroform, Benzol, heißem Methyl- und Äthylalkohol und Ligroin. In Petroläther war es sehr schwer löslich.

Isobutyrylfluoren.

Das Kondensationsprodukt vom Schmelzp. 80—82° gehört nicht zum Typus der Indandione, sondern ist ein Isobutyrylfluoren.

Digitized by Google

0,1906 g gaben 0,6025 CO_2 und 0,1154 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O$	Gef.
C	86,39	86,21
H	6,83	6,78

Auch dieser Körper schied sich in winzigen Nadeln aus den Lösungsmitteln ab. Er war leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol, schwerer in Ligroin und Petroläther.[1])

Fluorendimethylhydrinden.

Da das Gemisch der drei bei der Kondensation entstandenen Verbindungen nur schwer zu trennen war, wurde versucht, ihre Reduktionsprodukte herzustellen und diese zu trennen. Zu diesem Zwecke wurden 20 g des Gemisches mit 160 g amalgamiertem Zink und reiner konz. Salzsäure 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Kolbeninhalt wurde in Äther aufgenommen, und der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende feste Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Da auch in diesem Falle die Siedepunkte der verschiedenen Reduktionsprodukte zu nahe beieinander lagen und sich infolgedessen keine gesonderten Fraktionen auffangen ließen, so wurde die Gesamtmenge des Destillats aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei gelang es durch fraktionierte Krystallisation zwei weiße feste Körper zu isolieren, von denen der eine bei 135—137°, der andere nach vorherigem Sintern bei 64° zwischen 68—70° schmolz.

Der bei 135—137° schmelzende, in Blättchen krystallisierende Körper ergab bei der Analyse folgende Werte:

[1]) Um die Konstitution der Reaktionsprodukte festzulegen, wurde versucht, sie im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure aufzuspalten. Trotzdem die Temperatur bis auf 200° gesteigert worden war und das Erhitzen 20 Stunden angedauert hatte, führte die Oxydation nicht zu den zugehörigen Carbonsäuren, sondern man erhielt feste Körper, unreine Nitroprodukte, die stark mit einem Öl durchsetzt waren. — Auch die Aufspaltungsversuche mit konz. Kalilauge waren erfolglos.

Digitized by Google

0,1860 g gaben 0,6275 CO_2 und 0,1310 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}$	Gef.
C	92,25	92,01
H	7,75	7,88

Es lag demnach ein Fluorendimethylhydrinden vor. Es war in Äther, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, ferner in heißem Alkohol, Eisessig und Petroläther leicht löslich.

Isobutylfluoren.

Die zweite isolierte Verbindung vom Schmelzp. 68—70° ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1509 g gaben 0,5089 CO_2 und 0,1118 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}$	Gef.
C	91,83	91,97
H	8,17	8,29

Demzufolge war die Verbindung ein Isobutylfluoren, das aus dem Isobutyrylfluoren bei der Reduktion entstanden war. Die Substanz war in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht löslich.

Reduktion der reinen Fluorendimethylindandione.

Je 1 g der reinen Indandione vom Schmelzp. 220 bis 221° und 156—158° wurden mit amalgamierten Zink und Salzsäure 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierbei ist zu beachten, daß das α-Fluorenindandion nur angegriffen wurde, wenn es in wenig Choroform gelöst war. Beide Reaktionsprodukte wurden in Äther aufgenommen, aus dem sie sich als feste Substanzen ausschieden. Aus dem höher schmelzenden Indandion wurde nur eine geringe Menge Substanz gewonnen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 128—129° schmolz.

0,0578 g gaben 0,1940 CO_2 und 0,0388 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}$	Gef.
C	92,25	91,54
H	7,75	7,51

Die erhaltenen Werte lassen erkennen, daß das erwartete α-Fluorendimethylhydrinden vorlag.

Digitized by Google

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich nur einige charakteristische Prismen aus. Die meisten Krystalle waren undeutlich ausgebildet.

Das Reduktionsprodukt des β-Fluorenindandions erwies sich identisch mit dem, das aus dem Gemisch der Kondensationsprodukte gewonnen wurde und bei 135 bis 137° schmolz. Eine Mischung beider Substanzen ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

α-Fluorenondimethylindandion.

1 g α-Fluorenindandion (Schmelzp. 220—221°), in 40 ccm Eisessig gelöst, wurde mit 3 g Natriumbichromat etwa 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der dunkel gefärbten Lösung schied sich nach dem Erkalten ein fester Körper aus, der nach Zusatz von Wasser abgesaugt wurde. Das Rohprodukt (1 g) wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Es fiel das α-Fluorenondimethylindandion in winzigen gelben Nadeln aus, die bei 263° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen. In konz. Schwefelsäure löste es sich mit brauner Farbe.

0,1802 g gaben 0,5180 CO_2 und 0,0730 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_3$	Gef.
C	78,23	78,40
H	4,38	4,53

Dieser Körper war in Chloroform, heißem Benzol und Toluol leicht, in Eisessig schwer und in Alkohol, Äther, Ligroin und Petroläther unlöslich.

β-Fluorenondimethylindandion.

5 g β-Fluorenindandion (Schmelzp. 156—158°) wurden nach den obigen Angaben zu β-Fluorenonindandion oxydiert. Es krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, die ebenfalls bei 263° schmolzen. Da die Schmelzpunkte beider erhaltenen Fluorenonindandione übereinstimmten, so könnte man vermuten, daß beide Körper identisch seien. Der Schmelzpunkt des Gemisches beider Substanzen zeigte jedoch eine Depression von etwa 25—30°, woraus sich erkennen läßt, daß zwei verschiedene Körper vorlagen.

Digitized by Google

0,1592 g gaben 0,4584 CO_2 und 0,0631 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_3$	Gef.
C	78,23	78,53
H	4,38	4,44

Daß β-Fluorenonindandion war außer in kaltem Chloroform in heißem Benzol, Toluol, Eisessig leicht, in Alkohol, Äther, Ligroin und Petroläther unlöslich.

Aufspaltung des β-Fluorenondimethylindandions.

2 g β-Fluorenonindandion wurden $1^1/_2$ Stunde mit 20 ccm 10prozentiger Natronlauge unter Ersatz des verdampfenden Wassers in einer Porzellanschale zum lebhaften Sieden gebracht. Die heiße Lösung wurde durch Filtration von geringen Mengen einer Verunreinigung getrennt und das Filtrat nach dem Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure übersättigt. Es fiel ein hellgelber Körper (2,3 g) aus, der abgesaugt und aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisiert wurde. Er bildete feine Nädelchen, die bei 237—238° schmolzen. Es lag hier eine *β-Diphenyldimethylindandionmonocarbonsäure* vor.

0,1655 g gaben 0,4461 CO_2 und 0,0753 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$	Gef.
C	73,44	73,51
H	4,80	5,09

Daß der Indandionring unversehrt geblieben war, geht daraus hervor, daß das β-Fluorenindandion, auf dieselbe Weise behandelt, unverändert blieb.

Die Säure war in Chloroform leicht, in Alkohol schwer und in Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther unlöslich. Mit Sodalösung und Ammoniak bildete sie leicht lösliche Salze.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institute der Universität Breslau.]

I. Abkömmlinge der 9-Äthyltrimethylharnsäure;

von *Heinrich Biltz* und *Margarete Bergius.*

(Eingelaufen am 19. August 1916.)

Eine experimentelle Untersuchung der Tetramethylharnsäure[1]) hatte gezeigt, daß von ihr besonders leicht das entsprechende Kaffolid „Allokaffein" und das entsprechende Spirodihydantoin „Hypokaffein", ferner auch der Glykoldimethyläther und schließlich die 5-Äthoxypseudoharnsäure darstellbar waren, nicht aber das Glykol selbst und seine Halbäther; auch konnte sie nicht in weitere Derivate vom Typus der Pseudoharnsäure übergeführt werden. Bei minder stark methylierten Harnsäuren waren vielfach gerade diese Abkömmlinge beständig. Es interessierte, festzustellen, ob sich andere Tetraalkylharnsäuren ebenso verhalten. Hierfür wählten wir zunächst die *1,3,7-Trimethyl-9-äthylharnsäure*, die aus dem leicht zugänglichen Kaffein zu gewinnen war. Die Untersuchung ergab, wie vorauszusehen war, eine weitgehende Übereinstimmung mit der Tetramethylharnsäure.

Der theoretische Wert dieser Versuche liegt darin, daß sie das Verhalten des Triketotypus der Harnsäure kennen lehren, während minder alkylierte Harnsäuren gelegentlich mehr oder weniger mit der Enolform in Reaktion treten können.

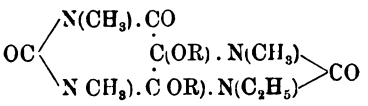
Es gelang leicht, durch Einwirkung von Methyl- oder Äthylalkohol und Chlor auf 9-Äthyltrimethylharnsäure ihre *Glykoldialkyläther* (I) zu gewinnen; und zwar auch den Diäthyläther, was bei der Tetramethylharnsäure nicht geglückt war. Dagegen war es nicht mög-

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, diese Annalen **413**, 197 (1916).

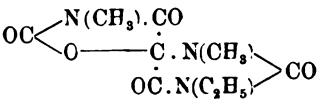
Digitized by Google

lich, sie in 9-Äthyltrimethylharnsäureglykol, in seine Halbäther oder in 9-Äthyltrimethyl-5-alkoxy-pseudoharn-

I

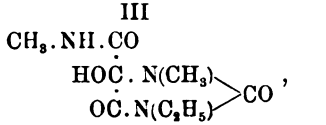


II

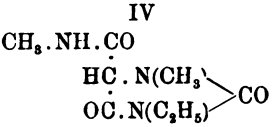


säuren überzuführen. Mehrfach trat uns bei diesen Versuchen *1,7-Dimethyl-3-äthylkoffolid* (II) entgegen, das sich bequem durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von 9-Äthyltrimethylharnsäure und Wasser herstellen ließ. Sein Abbau führte über *1-Methyl-3-äthyl-5-oxyhydantoyl-methylamid* (III) zu *1-Methyl-3-äthylhydantoyl-methylamid* (IV). Bei Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch

III

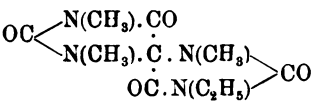


IV



von 9-Äthyltrimethylharnsäure und Eisessig entstand *1,7,9-Trimethyl-3-äthyl-spiro-dihydantoin* (V).

V



Ebenso wie bei der Tetramethylharnsäure sind auch hier das Kaffolid und das Spirodihydantoin bevorzugte Typen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 1,3,7-Trimethyl-9-äthylharnsäure.

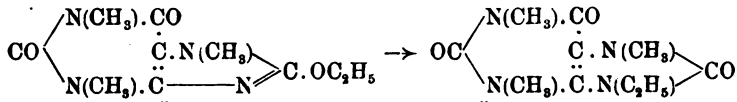
Zur Gewinnung von 9-Äthyltrimethylharnsäure liegt es nahe, das Silbersalz der 1,3,7-Trimethylharnsäure mit Jodäthyl zu äthylieren. Im Einklange mit einer Beobachtung E. Fischers[1]) fanden wir jedoch, daß dabei 8-Äthoxykaffein entsteht. Auch die für die Äthylierung des Theobromins empfehlenswerte Methode[2]), die vom

[1]) E. Fischer, diese Annalen **215**, 271 (1882).

[2]) W. van der Slooten, Archiv der Pharmacie **235**, 469 (1897).

Digitized by Google

Kaliumsalze ausgeht, war zur Äthylierung der Trimethylharnsäure nicht verwendbar. Dagegen führte der von Wislicenus und Körber[1]) aufgefundene Weg zum Ziele: es wird 8-Äthoxykaffein im geschlossenen Rohre auf 240° erhitzt, wobei es sich zu 9-Äthyltrimethylharnsäure isomerisiert:



8-Äthoxykaffein 9-Äthyltrimethylharnsäure

Schwierigkeiten waren dabei allerdings zu überwinden, da das Verfahren bisher nur in kleinem Maßstabe durchgeführt worden war und bei Verwendung größerer Mengen zunächst zu Mißerfolgen führte. Auch bedurfte das erhaltene Produkt noch einer besonderen Reinigung. Es gelang aber schließlich, eine befriedigende Darstellungsvorschrift auszuarbeiten.

Zunächst wurde *8-Chlorkaffein*[2]) durch Chlorieren eines Gemisches von 100 g Kaffein und 800 g Chloroform hergestellt. Die Ausbeute betrug rund 94 Proz. der berechneten. Zur Überführung in *8-Äthoxykaffein*[3]) wurden 30 g gepulvertes Chlorkaffein 20 Minuten mit einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 200 g entwässertem Alkohol auf siedendem Wasserbade erhitzt. Vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid wurde abgesaugt, und das Filtrat mit einer Kältemischung gekühlt; dabei krystallisierte die Hauptmenge Äthoxykaffein. Aus dem Filtrate konnte der Rest durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden werden, mußte aber noch umkrystallisiert werden. Die Ausbeute überstieg nicht 60 Proz. der berechneten. Es gelang nicht, das Verfahren zu verbessern: so nicht, als nur $1^1/_2$ Mol. Kaliumhydroxyd genommen wurde; oder als das Kaliumhydroxyd nach und nach zu-

[1]) W. Wislicenus u. H. Körber, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1992 (1902).

[2]) E. Fischer u. L. Reese, diese Annalen **221**, 336 (1883).

[3]) E. Fischer, diese Annalen **215**, 266 (1882); **221**, 367 (1883).

Digitized by Google

gegeben wurde; oder als eine Lösung von 9 g Natrium in 200 g entwässertem Alkohol verwandt wurde, wobei übrigens Bildung eines Natriumchlorid-alkosols die Filtration störte. Das rohe 8-Äthoxykaffein wurde aus der acht- bis neunfachen Menge Alkohol umkrystallisiert, wobei etwa 90 Proz. rein erhalten wurden. Flache Prismen mit schräger Endfläche. Schmelzp. 139—140° (k. Th.).

Bei der *Isomerisierung des 8-Äthoxykaffeins* versuchten wir uns zunächst die Erfahrungen Dr. Strufes von seiner Arbeit über Tetramethylharnsäure zunutze zu machen und erhitzten im offenen Probierglase. Dabei zeigte sich, daß 2 g Äthoxykaffein bei 4stündigem Erhitzen auf 240° eine bräunliche Schmelze gaben, aus deren alkoholischer Lösung 0,6—0,9 g rohe 9-Äthyltrimethylharnsäure krystallisierte. Der Schmelzpunkt wechselte, lag aber meist gegen 200°; Wislicenus und Körber gaben 197° an. Wurde 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt und in gleicher Weise aufgearbeitet, so entstand kaum 0,1 g 9-Äthyltrimethylharnsäure, dagegen reichlich ein auch bei dem vorigen Versuche in geringer Menge beobachteter Stoff, der sich als *Trimethylharnsäure*, Schmelzp. 340° (k. Th.), herausstellte. Er löste sich ebenso wie reine Trimethylharnsäure in siedendem Alkohol mit der Löslichkeit **0,9**, krystallisierte aus dieser Lösung in farblosen, langen, biegsamen Nadeln und gab bei der Analyse auf Trimethylharnsäure stimmende Werte (vgl. Dissertation M. Bergius, Breslau 1915).

Da die obenerwähnte Ausbeute von 30—40 Proz. nicht befriedigte, wurde im geschlossenen Rohre bei 240° umgesetzt. Dabei entstand kein Druck. Nach vierstündigem Erhitzen von 5 g 8-Äthoxykaffein wurde die bräunliche Schmelze gepulvert und durch zweimaliges Auskochen mit je 30 ccm Alkohol fast restlos in Lösung gebracht. Aus der Lösung krystallisierten 3,2 g rohe Äthyltrimethylharnsäure, die nach mikroskopischer Prüfung kein Ausgangsmaterial, dagegen ein wenig Tri-

Digitized by Google

methylharnsäure enthielt und bei weiterer Reinigung etwa 2,8 g reine Äthyltrimethylharnsäure ergab.

Eine weitere Verbesserung der Darstellung wurde erreicht, als die Umlagerung in Gegenwart von wenig Alkohol durchgeführt wurde. Dabei ergab sich folgende Vorschrift, die sich bei oftmaliger Wiederholung stets bewährte: Je 10 g 8-Äthoxykaffein werden mit 3 ccm entwässertem Alkohol 4 Stunden im geschlossenen Rohre auf 240° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweichen Gase. Aus der alkoholischen Lösung der erstarrten Schmelze krystallisieren rund 8 g rohe 9-Äthyltrimethylharnsäure, die ungefähr zwischen 190° und 197° (k. Th.) ohne Zersetzung schmilzt. Bei einem Versuche wurde wesentlich mehr Alkohol genommen: hierbei wurden etwa 70 Proz. Trimethylharnsäure gefaßt.

Die Ausbeuteverhältnisse sind die folgenden: aus 100 g Kaffein werden 112 g Chlorkaffein, 64 g Äthoxykaffein, 49 g rohe 9-Äthyltrimethylharnsäure erhalten.

Die Reinigung der rohen Äthyltrimethylharnsäure glückte erst, als die Beimengung erkannt war. Es war im wesentlichen Trimethylharnsäure, woran wir zuerst nicht glauben wollten, da dieser in Alkohol sehr wenig lösliche Stoff unschwer von der in Alkohol leicht löslichen Äthyltrimethylharnsäure trennbar sein mußte und nach den Erfahrungen, die bei der Aufarbeitung der Schmelze gesammelt waren, auch trennbar zu sein schien. Als aber beobachtet wurde, daß unsere Präparate sauer reagierten, was reine Tetraalkylharnsäuren nicht tun, wurde austitriert, wobei Phenolphthalein als Indicator verwandt wurde. Dabei zeigte ein recht einheitlich aussehendes Präparat einen Gehalt von 16,4 Proz. Trimethylharnsäure. Hieraus ergab sich folgende Reinigungsmethode. Eine wäßrige Lösung von 10 g roher Äthyltrimethylharnsäure wurde mit einem geringen Überschuß von Bariumhydroxydlösung (Lackmuspapier) versetzt und dann auf dem Wasserbade bei Unterdruck eingedampft. Zur völligen Entfernung von Wasser wurde zweimal mit

Digitized by Google

entwässertem Alkohol abgedampft, und der Rückstand 20 Minuten mit Chloroform ausgekocht. Das Filtrat wurde eingedampft, und der hierbei bleibende Rückstand aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert. Nach dieser Methode wurde bei Verwendung des obenerwähnten, recht einheitlich aussehenden Präparats 8,1 g reine 9-Äthyltrimethylharnsäure und aus der Mutterlauge noch 0,2 g minder reines Produkt erhalten. Nachgewiesen wurden also 99 Proz. an Bestandteilen des Rohproduktes. Bei Zerlegung des Bariumsalzes entstand sofort reine Trimethylharnsäure.

An *Eigenschaften der 9-Äthyltrimethylharnsäure* wurde folgendes ermittelt. Sie löst sich sehr leicht in Eisessig, Essigester, Aceton; leicht in Alkohol (Löslichkeit bei Siedetemperatur etwa 29); etwas weniger in Methylalkohol und Wasser; wenig in Benzol und Äther; kaum in Ligroin.

Aus Wasser oder Alkohol krystallisiert sie in farblosen Tafeln, über deren krystallographisch-optische Eigenschaften Herr Prof. Dr. Beutell im hiesigen mineralogischen Universitätsinstitute folgendes feststellte:

9-Äthyltrimethylharnsäure aus Wasser. Das Material bestand im allgemeinen aus blätterigen, trüben Aggregaten; nur einige papierdünne Blättchen waren klar und zur optischen Untersuchung tauglich. Die Form ist aus beistehender Fig. 1 zu ersehen. Nach der Lage der Schwingungsrichtungen könnte der Stoff rhombisch sein; doch beweist das nach hinten austretende Achsenbild, daß er dem monoklinen Systeme angehört. Die Neigung der Fläche *P* (001) nach vorn ist nur sehr gering. Seitlich sind die Blättchen durch ein sehr niedriges Prisma *T*(110) begrenzt. Doppel-

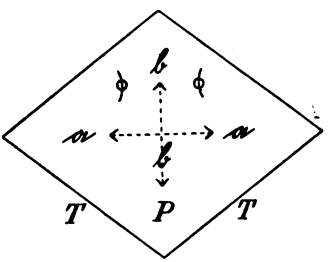


Fig. 1.
9-Äthyl-trimethylharnsäure.

Digitized by Google

brechung positiv. Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene.

0,1678 g gaben 0,3092 CO_2 und 0,0944 H_2O.
0,1209 g „ 25,4 ccm Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	50,4	50,3
H	5,9	6,3
N	23,5	23,7

Der Schmelzpunkt liegt bei 203—204° (k. Th.) ohne Zersetzung. Bei stärkerem Erhitzen destilliert der Stoff bei etwa 370° unter schwacher Zersetzung, wobei ein brennbares Gas entweicht; offenbar Äthylen. Diese Beobachtung gibt die Erklärung für das Resultat des obigen Versuches, bei dem Äthoxykaffein bis zum Sieden erhitzt, und beim Aufarbeiten wesentlich Trimethylharnsäure erhalten wurde. Auf Abspaltung von Äthylen — wahrscheinlich aus Äthoxykaffein — beruht sicher auch in den übrigen Versuchen die Bildung von Trimethylharnsäure; und ferner zweifellos in vielen Fällen die Mißerfolge, die man oft bei Äthylierungen erfährt, bei denen man statt des Äthylderivates den äthylfreien Stoff erhält.

9-Äthyl-1,3,7-trimethylharnsäure-glykoldimethyläther.

In ein Gemisch von 5 g 9-Äthyltrimethylharnsäure und 20 ccm Methylalkohol wurde unter dauerndem Umschwenken in Eiswasser Chlor in lebhaftem Strome eingeleitet. In wenigen Minuten löste sich fast alles. Von einem kleineren Reste der Harnsäure wurde abfiltriert. Bei weiterem Kühlen des Filtrates kam in etwa anderthalb Stunden eine Krystallausscheidung; die Ausbeute vermehrte sich beim Einengen der Mutterlauge im Vakuumexsiccator. Ausbeute 3,9 g, d. h. rund 60 Proz. der berechneten. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden gut ausgebildete Tafeln erhalten. Schmelp. 97,5° (k. Th.); Sintern von etwa 95° ab

Über die Krystallform berichtete Herr Prof. Dr. Beutell freundlichst: 1—5 mm große, wasserhelle, gut aus-

Digitized by Google

gebildete Krystalle. Die optische Untersuchung ergab die Zugehörigkeit zum monosymmetrischen Systeme. Die Krystalle sind vorherrschend ausgebildet in der Richtung der Symmetrieachse und tafelig nach einer Fläche *P*, welche dieser parallel läuft. Untergeordnet treten, wie die Fig. 2 zeigt, noch 2 Flächenpaare aus der Zone der Symmetrieachse auf. Auch die Symmetrieebene *M* ist an manchen Krystallen zu beobachten; die diagonal verlaufenden Kanten der Täfelchen sind durch 2 Prismen (Hemipyramiden) abgestumpft. Im konvergenten Lichte erscheint eine nahezu senkrecht austretende Achse; Achsenebene ist die Symmetrieebene; eine ziemlich unvollkommene Spaltbarkeit verläuft parallel zur Symmetrieebene.

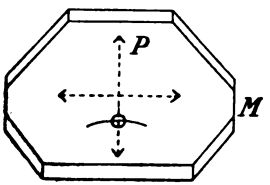


Fig. 2.
9-Äthyl-trimethylharnsäure-glykoldimethyläther.

0,1703 g gaben 0,2994 CO_2 und 0,1065 H_2O.
0,0960 g „ 15,7 ccm Stickgas bei 21° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_5N_4$	Gef.
C	48,0	47,9
H	6,7	7,0
N	18,7	18,7

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Aceton und Äthylalkohol; in siedendem Methylalkohol betrug die Löslichkeit etwa 18; reichlich in Essigester; wenig in Wasser und Äther; kaum in Ligroin; einstündiges Kochen seiner Lösung veränderte ihn kaum.

Reduktion mit der fünffachen Gewichtsmenge rauchender Jodwasserstoffsäure auf siedendem Wasserbade führte in 9-Äthyltrimethylharnsäure über. Ausbeute 0,1 g aus 1 g. Die Ausbeute wäre zweifellos beträchtlich größer gewesen, wenn als Reduktionsmittel eine Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig verwandt worden wäre.

Digitized by Google

9-Äthyl-1,3,7-trimethylharnsäure-glykoldiäthyläther.

Der Diäthyläther wurde nur bei vorsichtigem Arbeiten erhalten; er ist viel empfindlicher als der Dimethyläther. In ein Gemisch von 3 g 9-Äthyltrimethylharnsäure und 15 ccm Äthylalkohol wurde unter andauerndem Umschwenken in einer Kältemischung Chlor in kräftigem Strome geleitet. Noch bevor vollständige Lösung eingetreten war, setzte Krystallabscheidung ein. Jetzt mußte der Chlorstrom sofort abgestellt werden, weil sonst unter lebhaftem Aufsieden der Lösung Umsetzung zum Kaffolid erfolgte. Nach halbstündigem Stehenlassen in der Kältemischung, währenddessen sich die Krystallmasse stark vermehrte, wurde abgesaugt. Aus der Mutterlauge konnte nur noch wenig mehr herausgearbeitet werden. Ausbeute 1,8—2 g; ber. 4,1 g. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden kleine tafelförmige Krystalle erhalten, die bei 136° zu sintern begannen und bei 142° (k. Th.) ohne Zersetzung schmolzen.

0,1592 g gaben 0,3001 CO_2 und 0,1116 H_2O.
0,1198 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 19° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_5N_4$	Gef.
C	51,2	51,4
H	7,4	7,8
N	17,1	17,1

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Eisessig, Essigester und Chloroform; reichlich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Benzol; weniger in Äther und Wasser; sehr wenig in Ligroin. Bei einstündigem Kochen seiner Lösung in Eisessig veränderte er sich nicht.

Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure führte ihn in 9-Äthyltrimethylharnsäure über; aus 1 g wurde 0,1 g erhalten.

Die beiden eben beschriebenen Glykoldialkyläther ließen sich weder in 5-Alkoxy-pseudoharnsäurederivate noch in die Glykolhalbäther überführen. Beim Verreiben mit konzentrierter Salzsäure ging der Dimethyläther,

Digitized by Google

und noch leichter der Diäthyläther in 1,7-Dimethyl-3-äthylkaffolid über. Wurde bei der Darstellung der Glykoläther nicht gekühlt, so entstand bei Verwendung von Äthylalkohol das Kaffolid, bei Verwendung von Methylalkohol der beständigere Glykoldimethyläther (aus 1 g : 0,8 g). Die Einzelheiten der Versuche sind in der Dissertation von Frl. Dr. M. Bergius enthalten.

1,7-Dimethyl-3-äthylkaffolid.

1. *Aus 9-Äthyltrimethylharnsäure.* In ein mit Eiswasser gekühltes Gemisch von 3 g 9-Äthyltrimethylharnsäure und 30 ccm Wasser wurde unter Umschütteln Chlor in lebhaftem Strome geleitet. Während sich die Harnsäure löste, begann sich das Kaffolid als ölige Tropfen abzuscheiden. Nach 5 Minuten wurde die Chlorierung unterbrochen. Die Öltröpfchen wurden bei weiterem Kühlen und Anreiben bald fest. Die Hauptmenge Kaffolid schied sich aber erst beim Einengen der Lösung im Vakuumexsiccator aus. Das Rohprodukt mußte zur Entfernung einer Beimengung von Methylammoniumchlorid mit kaltem Wasser verrieben und abgesaugt werden. Ausbeute 2 g, d. h. fast 70 Proz. der berechneten Menge. Dies Verfahren eignet sich zur Darstellung vortrefflich.

2. *Aus 9-Äthyltrimethylharnsäure-glykoläthern.* 1 g gepulverter 9-Äthyltrimethylharnsäure-glykoldimethyläther wurde in 10 ccm siedende 2 n-Salzsäure eingetragen. Bald löste sich alles; dann trübte sich die Lösung. Beim Stehen über Nacht schieden sich 0,5 g Krystalle aus, d. h. etwa 60 Proz. der berechneten Menge. Der Glykoldiäthyläther ging noch leichter in das Kaffolid über.

Die Rohprodukte wurden aus Alkohol umkrystallisiert, wobei kleine vierseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden kamen. Schmelzp. 102° (k. Th.).

0,1630 g gaben 0,2671 CO_2 und 0,0707 H_2O.
0,1256 g „ 19,3 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_{11}O_5N_3$	Gef.
C	44,8	44,7
H	4,6	4,8
N	17,4	17,4

Der Stoff löste sich reichlich in Äthylalkohol (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 16), Methylalkohol, Aceton und Chloroform; etwas weniger in Essigester und Benzol; wenig in Wasser; sehr wenig in Äther und Ligroin.

1-Methyl-3-äthyl-5-oxyhydantoyl-methylamid.

2,5 g 1,7-Dimethyl-3-äthylkaffolid wurden mit 100 ccm Wasser 1 Stunde gekocht. Dann wurde die klare Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Der sirupöse Rückstand wurde bei längerem Stehen glasig fest, aber nicht krystallinisch. Ihn zu krystallisieren, gelang auf folgende Weise. Der Rückstand wurde mit wenig siedendem Aceton aufgenommen, und das Filtrat vorsichtig mit Petroläther versetzt. Wurde nun mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung gut gekühlt, und die Wandung kräftig angerieben, so schied sich eine zähe Masse aus, die bald in kleine Prismen überging. Ausbeute 1,5 g, ber. 2,2 g, d. h. fast 70 Proz. der berechneten Menge. Der Stoff sinterte von 134° ab und schmolz bei 140° (k. Th.). Dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht, als nochmals in gleicher Weise umkrystallisiert wurde.

0,1571 g gaben 0,2543 CO_2 und 0,0889 H_2O.
0,1620 g „ 28,4 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}O_4N_3$	Gef.
C	44,6	44,1
H	6,1	6,3
N	19,5	19,5

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Methylalkohol und Aceton; reichlich in Äthylalkohol und Essigester; etwas weniger in Wasser und Chloroform; wenig in Eisessig und sehr wenig in Äther, Benzol und Ligroin.

Es wurden einige Versuche angestellt, den Stoff zu *Methyläthylparabansäure* zu oxydieren. Bisher ohne Erfolg. Als 0,7 g mit Chromsäuremischung $^1/_2$ Stunde ge-

Digitized by Google

kocht und die Lösung nach dem Abkühlen ausgeäthert wurde, blieb nach Abdunsten des Äthers eine halbfeste Masse, in der einige Nädelchen eingebettet waren. Es gelang aber nicht, die Masse zum Erstarren zu bringen. Auch beim Destillieren des Oxyhydantoylmethylamids wurde keine Methyläthylparabansäure erhalten. Versuche mit mehr Ausgangsmaterial würden wohl zu ihr führen.

1-Methyl-3-äthylhydantoyl-methylamid.

2 g 1,7-Dimethyl-3-äthylkaffolid wurden mit 10 g rauchender Jodwasserstoffsäure reduziert. Die Lösung wurde von Jodverbindungen und dann von Blei befreit und bei Unterdruck eingedampft. Es blieb ein krystallinischer Rückstand, der aus wenigen Tropfen Alkohol unter Kühlen und Zusatz von Äther umkrystallisiert werden konnte. Durch Waschen mit viel Äther konnte das zunächst meist gelbstichige Präparat entfärbt werden. Ausbeute 0,3 g; ber. 1,6 g. Kleine, flache Prismen. Der Stoff sinterte von 170° ab und schmolz bei 185° (k. Th.). Er destillierte bei etwa 220—230° unter beginnender Zersetzung.

0,1477 g gaben 0,2585 CO_2 und 0,0889 H_2O.
0,1243 g „ 22,7 ccm Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}O_3N_3$	Gef.
C	48,2	47,7
H	6,6	6,7
N	21,1	20,7

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Chloroform, reichlich in Äthyl- und Methylalkohol und in Aceton, weniger in Eisessig, Essigester und Benzol; noch weniger in Wasser; kaum in Äther und Ligroin.

1,7,9-Trimethyl-3-äthyl-spiro-5,5-dihydantoin.

In ein Gemisch von 2 g fein gepulverter 9-Äthyltrimethylharnsäure und 10 ccm Eisessig wurde unter Kühlung ein lebhafter Strom Chlor geleitet, bis — in 2 bis 3 Minuten — alles in Lösung gegangen war. Die

Digitized by Google

Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingeengt, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert; die Krystallabscheidung wurde durch Kühlen und Zugabe von wenig Wasser befördert. Ausbeute 1,45 g, d. h. fast 70 Proz. der berechneten Menge. Täfelchen von rhombischem Umrisse. Schmelzp. 99,5° (k. Th.); von etwa 95° ab war Sintern zu beobachten.

Nach dieser Vorschrift kann der Stoff am besten erhalten werden. Er entstand in geringerer Ausbeute, als in Gegenwart von Chloroform chloriert wurde. Durch 10 Minuten langes Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 1 g 9-Äthyltrimethylharnsäure und 10 ccm Chloroform und Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator wurden nur 0,2 g in hübschen Kryställchen erhalten.

0,1780 g gaben 0,3103 CO_2 und 0,0950 H_2O.
0,1254 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 22,5° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4N_4$	Gef.
C	47,2	47,5
H	5,6	6,0
N	22,1	21,7

Der Stoff löste sich sehr reichlich in Chloroform, Essigester, Aceton, Eisessig und Benzol; reichlich in Methyl- und Äthylalkohol; wenig in Wasser; noch weniger in Äther; kaum in Ligroin.

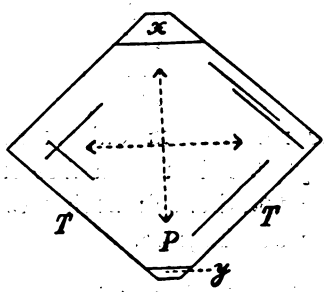


Fig. 3. 1,7,9-Trimethyl-3-äthyl-spiro-5,5-dihydantoin.

Herrn Prof. Dr. Beutell verdanken wir folgende krystallographisch-optische Beschreibung eines aus Alkohol umkrystallisierten Präparates. Fig. 3. Etwa $^1/_2$ cm große, wasserhelle Krystalle von tafelförmiger Ausbildung. Nach ihrer Symmetrie und der Lage der Schwingungsrichtungen sind sie dem monosymmetrischen Systeme zu-

Digitized by Google

zuweisen. Aus der Zone der Symmetrieachse treten drei Flächenpaare auf, von denen man das größte zweckmäßig zur Basis *P* (001) wählt; von den beiden anderen *x* ($\bar{1}01$) und *y* (101) tritt letzteres nur ganz untergeordnet auf. Die seitliche Begrenzung wird durch ein Vertikalprisma *T* (110) gebildet, dem eine deutliche Spaltbarkeit entspricht.

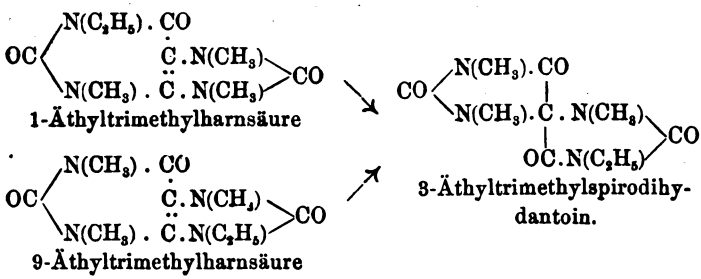
Einige Versuche, das Spirodihydantoin zu einem Trimethyläthylallantoin aufzuspalten, führten nicht zu reinen Stoffen. Erwärmen mit einer Lösung von basischem Bleiacetate veränderte nicht. Dagegen spaltete heiße Bariumhydroxydlösung 1 Mol. Kohlensäure ab. Aus der Lösung wurde nach Entfernung allen Bariums ein Sirup erhalten, der auf keine Weise krystallisiert werden konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß ein Gemisch der beiden isomeren Allantoine entsteht, nämlich 1,3,6-Trimethyl-8-äthylallantoin und 1,6,8-Trimethyl-3-äthylallantoin, die gegenseitig den Schmelzpunkt so weit erniedrigen, daß Krystallabscheidung nicht erfolgt, und eine Trennung nicht möglich ist. Eine Bestätigung dieser Erklärung ist darin zu sehen, daß das symmetrisch gebaute 1,9-Dimethyl-3,7-diäthylspirodihydantoin, das im übrigen unserem Spirodihydantoine nahesteht, ebenso wie Tetramethylspirodihydantoin leicht zu dem entsprechenden Allantoine abgebaut werden kann; näheres hierüber enthält die zweite der folgenden Abhandlungen.

Digitized by Google

II. 1-Äthyltrimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge;

von *Heinrich Biltz* und *Fritz Max.*

1-Äthyltrimethylharnsäure, das Isomere der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen 9-Äthyltrimethylharnsäure, wurde durch thermische Umlagerung von 1-Äthyl-8-methoxytheobromin, das aus 1-Äthyltheobromin hergestellt war, gewonnen. Sie entsprach in ihrem Verhalten und in ihren Umsetzungen völlig dem genannten Isomeren. Wie dieses konnte sie in die *Glykoläther* übergeführt werden. Bei Einwirkung von Chlor auf ihre Lösung in Eisessig ging sie in *1,7,9-Trimethyl-3-äthyl-spiro-5,5-dihydantoin* über, das mit dem von Frl. Dr. M. Bergius aus 9-Äthyltrimethylharnsäure erhaltenen völlig gleich war. Das steht im Einklange mit den angenommenen Formulierungen:



Das *Kaffolid* wurde in der bei den höher alkylierten Harnsäuren bewährten Weise durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von 1-Äthyltrimethylharnsäure und Wasser erhalten. Es gelang, seinen Abbau völlig durchzuführen, wobei *1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid*, *1,3-Dimethylhydantoyl-äthylamid*, *Dimethylparabansäure* entstanden.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

1-Äthyl-3,7,9-trimethylharnsäure.

1-Äthyltheobromin wurde nach der vortrefflichen Vorschrift von W. van der Slooten[1]) aus Theobromin gewonnen. Zu diesem Zwecke wurden 100 g Theobromin mit 500 ccm Alkohol auf dem Wasserbade bis zum Aufkochen des Gemisches erhitzt und mit einer kochenden Lösung von 50 g käuflichem Kaliumhydroxyd (42 g eines 82 prozentigen Präparates würden einem Mol. entsprechen) in 500 ccm Alkohol versetzt. Durch Zugabe von 200 ccm kochendem Wasser wurde der dicke Niederschlag in Lösung gebracht. Nach Abkühlen auf etwa 40° wurde die Lösung in die starkwandige Kupferflasche, die in der Arbeit „Abkömmlinge der 9-Methylharnsäure“[2]) beschrieben ist, gebracht und nach Zugabe einer Mischung von 100 g Jodäthyl und 50 g Alkohol 6 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Währenddessen wurde mehrfach durchgeschüttelt. Der Inhalt des Kupferkolbens wurde nun durch Abdestillieren von Alkohol befreit und dann in einer flachen Schale auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Der möglichst trockene Salzrückstand wurde etwa dreimal mit Chloroform ausgekocht; die Rückstände mehrerer Darstellungen wurden gelegentlich nach erneutem scharfen Trocknen im Klausnitzer-Extraktionsapparate mit Chloroform ausgezogen. Beim Abdestillieren des Chloroforms blieben rund 94 g Äthyltheobromin zurück d. h. über 80 Proz. der berechneten Menge. Es schmolz nach Umkrystallisieren bei 164° (k. Th.). Es löste sich reichlich in Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, Wasser, Chloroform; weniger in Benzol, Essigester; sehr wenig in Äther, Aceton, Ligroin.

8-Chlor-1-äthyltheobromin wurde zunächst nach der Vorschrift van der Slootens aus Äthyltheobromin durch Chlorieren mit Salzsäure und Kaliumchlorat dar-

[1]) W. van der Slooten, Archiv der Pharmacie **235**, 471 (1897).
[2]) H. Biltz und M. Heyn, diese Annalen **413**, 89 (1916).

Digitized by Google

gestellt. Wie Pommerehne[1]) gezeigt hat, entsteht dabei als Nebenprodukt Methyläthylalloxan und 1-Methyl-7-äthylkaffolid. Deshalb war die Ausbeute nur mäßig; wir erhielten etwa 20 bis 25 Proz. der berechneten Ausbeute.

Nunmehr übertrugen wir die Vorschrift zum Chlorieren von Kaffein[2]) auf unser Äthyltheobromin. In ein unter Rückfluß siedendes Gemisch von 10 g Äthyltheobromin, das bei 120° getrocknet war, und 100 g entwässertem Chloroform wurde in lebhaftem Strome Chlor, das mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war, geleitet. Bald fiel ein dicker Niederschlag von salzsaurem Äthyltheobromin, das sich vorübergehend schwach rötete. Im Verlaufe von rund $^1/_4$ Stunde löste sich der Niederschlag, während reichlich Chlorwasserstoff entwich. Nun wurde freies Chlor mittels Durchsaugens eines Stromes getrockneter Luft möglichst aus der Lösung entfernt, und dann das Chloroform auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb eine schwach rötlichgelbe Krystallmasse, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser leicht zu reinigen war. Ausbeute 7,5 g, ber. 11,6 g, d. h. 65 Proz. der berechneten Menge. Lange Nadeln. Schmelzp. 174—175° (k. Th.); und nicht, wie van der Slooten angibt, 141°. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß Wasser bei der Darstellung peinlichst ausgeschlossen werden muß, weil sonst die Ausbeute sehr erheblich sinkt. Chloräthyltheobromin löst sich — auch bei Zimmertemperatur — leicht in Eisessig; weniger in Alkohol, Essigester, Aceton, Benzol; wenig in Wasser (Löslichkeit bei Siedehitze rund 0,7); sehr wenig in Äther, Ligroin. Da 8-Brom-äthyltheobromin in nicht höherer Ausbeute als 50 Proz. der Theorie erhalten wurde, benutzten wir zu den weiteren Umsetzungen stets das 8-Chloräthyltheobromin.

---

[1]) H. Pommerehne, Archiv der Pharmacie **235**, 490 (1897).
[2]) E. Fischer u. L. Reese, diese Annalen **221**, 336 (1883).

Digitized by Google

8-Methoxy-1-äthyltheobromin wurde durch Erhitzen von je 10 g Chlortheobromin mit 70 g einer 5prozentigen methylalkoholischen Kaliumhydroxydlösung auf dem Wasserbade hergestellt. Innerhalb 15 Minuten war die Umsetzung beendigt. Statt des Chloräthyltheobromins war ein Niederschlag von Kaliumchlorid ausgeschieden. Dieser wurde auf einer vorgewärmten Nutsche abgesaugt. Aus dem Filtrate kam beim Abkühlen, wobei zuletzt mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt wurde, 8,9 g 8-Methoxy-1-äthyltheobromin; ber. 9,8 g. Sehr dünne, haarförmig zugespitzte Nadeln. Schmelzp. 164 bis 165° (k. Th.). Das Präparat konnte aus heißem Wasser umkrystallisiert werden.

0,1594 g gaben 0,2947 CO_2 und 0,0889 H_2O.
0,1169 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	50,4	50,4
H	5,9	6,2
N	23,5	23,5

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Choroform; etwas weniger in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol; weniger in Aceton, Essigester; wenig in Wasser; und kaum in Äther, Ligroin.

1-Äthyl-3,7,9-trimethylharnsäure konnte entsprechend der Vorschrift von Wislicenus und Körber zur Herstellung von Tetramethylharnsäure[1]) durch dreistündiges Erhitzen von 8-Methoxy-1-äthyltheobromin im Rohre auf 210° erhalten werden. Bequemer arbeitet man im offenen Gefäße, wie es Strufe zuerst bei der Herstellung von Tetramethylharnsäure[2]) machte. Es wurden Portionen von je 10 g im offenen Probierglase im Paraffinbade auf 160—165° erhitzt, wobei Sintern und Schmelzen eintrat. Die klare, schwach gelbliche Schmelze wurde 1 Stunde auf etwa 170° gehalten. Beim Abkühlen setzte, besonders

[1]) W. Wislicenus u. H. Körber, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1991 (1902).
[2]) H. Biltz u. K. Strufe, diese Annalen **413**, 199 (1916).

Digitized by Google

nach Animpfen mit einem Kryställchen 1-Äthyltrimethylharnsäure, Krystallisation ein; und bald war alles erstarrt. Die feste Masse wurde aus etwa 40 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute war fast quantitativ; nur sehr wenig war unter Bildung von etwas Methylamin zersetzt. Rhombische Täfelchen. Schmelzp. 176—177° (k. Th.).

0,1442 g gaben 0,2660 CO_2 und 0,0803 H_2O.
0,1161 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	50,4	50,3
H	5,9	6,2
N	23,5	23,4

Der Stoff löste sich in Wasser, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform; weniger in Aceton, Essigester, Benzol; kaum in Äther, Ligroin. Zum Umkrystallisieren konnte außer Wasser auch Alkohol benutzt werden. Oberhalb 360° destillierte er unter geringer Zersetzung.

1-Äthyl-3,7,9-trimethylharnsäure-glykoldimethyläther.

In ein Gemisch von 2 g 1-Äthyltrimethylharnsäure und 8 ccm Methylalkohol wurde unter Kühlung mit Eiswasser Chlor geleitet, bis — nach 1 bis 2 Minuten — alles gelöst war. Bei weiterem Kühlen mit einem Gemische von Eis und Kochsalz und Anreiben der Gefäßwandung schieden sich 1,9 g rhombische Täfelchen, deren Ecken abgestumpft waren, aus; ber. 2,5 g. Aus Wasser konnte umkrystallisiert werden. Im Schmelzpunktröhrchen sinterte der Stoff von 90° ab und schmolz bei 95°.

0,1763 g gaben 0,3093 CO_2 und 0,1077 H_2O.
0,1180 g „ 20,2 ccm Stickgas bei 24° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_5N_4$	Gef.
C	48,0	47,8
H	6,7	6,8
N	18,7	18,8

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol; weniger in Wasser, wenig in Äther und Ligroin. Bei

Digitized by Google

$^3/_4$stündigem Kochen seiner Lösung in Eiessig wurde er nur zum Teile zersetzt.

Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade führte in 1-Äthyltrimethylharnsäure über. Aus 1,5 g wurde 0,3 g erhalten. Die Reduktionsflüssigkeit mußte durch Eindampfen bei Unterdruck von Jodwasserstoff, durch Bleioxyd und Bleicarbonat von Säuren des Jods und Phosphors, und schließlich durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann wieder bei Unterdruck eingedampft werden, um die ziemlich leicht lösliche 1-Äthyltrimethylharnsäure zur Abscheidung zu bringen. Sie schmolz nach Umkrystallisieren bei 176° (k. Th.).

1-Äthyl-3,7,9-trimethylharnsäure-glykoldiäthyläther.

Es gelang nur unter sehr milden Bedingungen und bei sehr vorsichtigem Arbeiten, den Diäthyläther des Glykols zu fassen. In ein mit einer Kältemischung sorgfältig gekühltes Gemisch von 2 g 1-Äthyltrimethylharnsäure und 8 ccm entwässertem Äthylalkohol wurde langsam und unter Umschwenken Chlor geleitet, bis alles gelöst war. Dann wurde freies Chlor mittels Durchsaugens von trockener Luft entfernt, und die Krystallisation durch Anreiben der Wandung eingeleitet. Dabei wurde dauernd gut gekühlt. Das Rohprodukt mußte vor weiterem Umkrystallisieren mit 3 ccm Wasser verrieben und abgesaugt werden, bis alles Chlor entfernt war, weil sonst beim Umkrystallisieren Verschmierung eintrat. Dann wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g; ber. 2,8 g. Prismen mit abgestumpften Ecken. Schmelzp. 105° (k. Th.), nachdem von etwa 100° ab Sintern eingesetzt hatte.

0,1091 g gaben 0,2046 CO_2 und 0,0743 H_2O.
0,1050 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 21° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_5N_4$	Gef.
C	51,2	51,1
H	7,4	7,6
N	17,1	17,2

Digitized by Google

Der Stoff löste sich reichlich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol; weniger in Wasser, Äther, Ligroin.

1,7,9-Trimethyl-3-äthyl-spiro-5,5-dihydantoin.

In ein Gemisch von 2 g 1-Äthyltrimethylharnsäure und 10 ccm Eisessig wurde bei Zimmertemperatur Chlor geleitet, wobei bald Lösung eintrat. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in gleicher Weise zweimal mit Alkohol abgedampft, und der gelbliche, schmierige Rest aus Alkohol krystallisiert. Es krystallisierte 1,6 g 3-Äthyltrimethylspirodihydantoin; ber. 2,1 g. Der Stoff war in jeder Beziehung mit dem von Frl. Dr. M. Bergius aus 9-Äthyltrimethylharnsäure erhaltenen Präparate gleich. Schmelzp. 99,5° (k. Th.), nachdem bei etwa 95° Sintern eingesetzt hatte. Ebenso verhielten sich Gemische. Gleich waren ferner die Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse und die Zusammensetzung.

0,1420 g gaben 0,2461 CO_2 und 0,0751 H_2O.
0,1315 g „ 25,9 ccm Stickgas bei 24° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4N_4$	Gef.
C	47,2	47,3
H	5,6	5,9
N	22,1	21,9

1,3-Dimethyl-7-äthylkaffolid.

1. *Aus 1-Äthyltrimethylharnsäure.* Zur Darstellung von 1,3-Dimethyl-7-äthylkaffolid eignet sich folgendes Verfahren am besten. In ein Gemisch von 5 g 1-Äthyltrimethylharnsäure und 20 ccm Wasser wird unter Kühlung mit Eiswasser Chlor in kräftigem Strome geleitet, bis nach 2—3 Minuten alles gelöst ist. Die Lösung wird in einer flachen Krystallisierschale im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und angefeuchtetem Kaliumhydroxyd zur Trockene gedunstet, der sirupöse, zähe Rückstand mit 1 ccm Wasser verrieben, und das Wasser in gleicher Weise wieder fortgedunstet. Zur Entfernung

Digitized by Google

von Methylammoniumchlorid wird der jetzt feste Rückstand wieder mit 1—2 ccm Wasser verrieben und abgesaugt. Nunmehr wird aus etwa 10 ccm Alkohol krystallisiert. Falls das gewonnene Präparat noch Methylammoniumchlorid enthält, muß das Verreiben mit Wasser und Umkrystallisieren wiederholt werden. Aus den wäßrigen Auszügen kann das gebildete Methylammoniumchlorid leicht isoliert werden; es schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 231—232° (k. Th.).

Die Ausbeute an 1,3-Dimethyl-7-äthylkaffolid betrug rund 4,1 g; ber. 5,1 g. Im Schmelzpunktröhrchen war von etwa 85° ab Sintern und bei 93° (k. Th.) Schmelzen zu beobachten. Es fällt auf, daß der Schmelzpunkt des Trimethylkaffolids 205° (k. Th.) beim Ersatze des in Stellung 7 stehenden Methyls durch Äthyl um über 100° fällt. Eine fast gleiche Herabsetzung hatte der Ersatz des in Stellung 3 stehenden Methyls durch Äthyl (vgl. die vorhergehende Abhandlung) bewirkt.

0,1451 g gaben 0,2389 CO_2 und 0,0631 H_2O.
0,1246 g „ 19,1 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}O_3N_3$	Gef.
C	44,9	44,9
H	4,6	4,9
N	17,4	17,5

Das Kaffolid löste sich reichlich, auch bei Zimmertemperatur, in Essigester; weniger in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, Äther; und noch weniger in Wasser und Ligroin.

2. *Aus 1-Äthyltrimethylharnsäure-glykoldimethyläther.* 0,5 g des oben beschriebenen Glykoldimethyläthers wurde mit 5 ccm verdünnter Salzsäure gekocht; die zunächst entstehende klare Lösung trübte sich bald. Nun wurde im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und schwach angefeuchtetem Kaliumhydroxyd eingedunstet, der Rückstand mit wenig Wasser verrieben und abgesaugt. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte 0,2 g 1,3-Dimethyl-7-äthylkaffolid.

Digitized by Google

Die gleiche Umsetzung erfolgte, als 0,5 g des Glykoldimethyläthers mit einigen Tropfen konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur verrieben wurde. Das Gemisch wurde kalt stehen gelassen und nach 1 Stunde mit einigen Tropfen Wasser verdünnt. Durch Eindunsten im Vakuumexsiccator, Verreiben des Rückstandes mit wenig Wasser, Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein reines Präparat erhalten.

1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid.

80 ccm Wasser wurden mit 1 g Dimethyläthylkaffolid gekocht, bis sich alles gelöst hatte, und dann noch $^1/_2$ Stunde länger. Nun wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Aus dem farblosen, zähen Rückstande schieden sich bald Krystallrosetten ab; und in etwa 1 Stunde war alles fest geworden. Die Masse wurde mit Aceton gelöst und durch Zugabe von Petroleumäther, Kühlen mit einem Gemische von Eis und Kochsalz und Anreiben der Gefäßwand zur Krystallisation gebracht. Nachgewaschen wurde mit etwas Äther. Zugespitzte, schmale Prismen. Ausbeute 0,75 g; ber. 0,89 g. Der Stoff sinterte von 150° ab und schmolz bei 153° (k. Th.).

0,1280 g gaben 0,2093 CO_2 und 0,0710 H_2O.
0,1097 g „ 18,8 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}O_4N_3$	Gef.
C	44,6	44,6
H	6,1	6,2
N	19,5	19,3

Unser Präparat löste sich reichlich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton; etwas weniger in Essigester; wenig in Äther, Benzol, Ligroin.

Oxydation zu Dimethylparabansäure. 0,5 g 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid wurde mit 0,5 g Kaliumpyrochromat, 0,7 g konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht. Aus der auf ein Viertel eingeengten Lösung kamen Krystalle, die nach Verdünnen mit etwa 4 ccm Wasser durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther

Digitized by Google

aufgenommen wurden. Der Rückstand der Ätherauszüge wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0,15 g; ber. 0,33 g. Schmelzp. 154° (k. Th.).

Thermische Spaltung. Ebenso wie 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-methylamid (Allokaffursäure) beim Destillieren in Dimethylparabansäure und Formylmethylamid[1]), und 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid in Dimethylparabansäure, Ammoniak und Kohlenoxyd[2]) sich spaltet, verhält sich 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid. 0,3 g wurde in einem gebogenen engen Probiergläschen destilliert. Die blättrige Krystallmasse gab beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser 0,1 g Dimethylparabansäure; ber. 0,2 g.

Spaltung mit Bariumhydroxyd. Lösungen von 0,5 g 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid in 5 ccm Wasser und von 2 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 12 ccm Wasser wurden gemischt und während 5 Minuten gekocht. Es entwich *Äthylamin.* Der Niederschlag von mesoxalsaurem Barium wurde abfiltriert und in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Nach vorsichtigem Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure wurde das Filtrat mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt: es schied sich *Mesoxalsäure*phenylhydrazon in ährenförmigen Gebilden feiner gelblicher Nädelchen aus. Ausbeute 0,3 g; ber. 0,5 g. Schmelzp. 161—164° (k. Th.) Zers.

0,0855 g gaben 10,3 ccm Stickgas bei 21° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_8O_4N_2$	Gef.
N	13,5	13,4

Das Filtrat vom mesoxalsauren Barium wurde durch Kohlendioxyd von Barium befreit. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuumexsiccator völlig entwässert. Durch Destillation des Rückstandes wurde 0,1 g *Dimethylharnstoff* erhalten; ber. 0,2 g. Schmelzp. 107° (k. Th.).

---

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1610 (1910).

[2]) ebenda, Seite 1599.

Digitized by Google

1,3-Dimethylhydantoyl-äthylamid.

2 g 1,3-Dimethyl-7-äthylkaffolid wurden mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade unter mehrfacher Zugabe eines Körnchens Phosphoniumjodid reduziert. Nach $^1/_2$ Stunde wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in üblicher Weise mit Bleioxyd und Bleicarbonat und dann mit Schwefelwasserstoff gereinigt. Das Filtrat wurde wieder bei Unterdruck eingedampft, der krystallinische Rückstand mit etwas Alkohol abgedampft, der Rückstand wieder mit wenig Alkohol gelöst, und die Lösung durch Abkühlen mit einer Kältemischung zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden mit Äther farblos gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g; ber. 1,7 g. Lange, feine Nadeln. Schmelzp. 196° (k. Th.). Siedep. etwa 290° unter Zersetzung.

0,1240 g gaben 0,2194 CO_2 und 0,0712 H_2O.
0,1026 g „ 19,25 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}O_3N_3$	Gef.
C	48,2	48,3
H	6,6	6,4
N	21,1	21,2

Der Stoff löste sich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Chloroform; weniger in Wasser, Essigester; wenig in Benzol; sehr wenig in Äther, Ligroin.

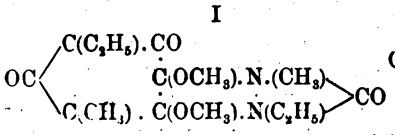
Digitized by Google

III. 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge;

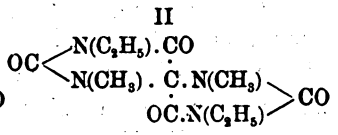
von *Heinrich Biltz* und *Fritz Max.*

Den im vorhergehenden beschriebenen Tetraalkylharnsäuren sei schließlich die *1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure* angeschlossen. Sie ließ sich aus 1-Äthyl-8-äthoxytheobromin durch thermische Umlagerung leicht erhalten. Im Einklange mit den vorhergehenden Arbeiten wurde sie glatt in den *Dimethylglykoläther* (I) und in das *1,9-Dimethyl-3,7-diäthyl-spiro-dihydantoin* (II) übergeführt.

I

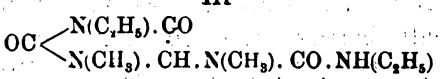


II



Letzteres konnte zu 1,6-Dimethyl-3,8-diäthylallantoin (III)

III



abgebaut werden. Der Glykoldiäthyläther, ferner die Glykolhalbäther und Abkömmlinge der entsprechenden Tetraalkylpseudoharnsäure waren nicht zu erhalten.

Beschreibung der Versuche.

1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure.

Als Ausgangsmaterial wurde das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene 1-Äthyl-8-chlortheobromin benutzt.

1-Äthyl-8-äthoxy-theobromin entstand bei $^1/_4$stündigem Kochen einer Mischung von 10 g 1-Äthyl-8-chlortheobromin und 70 ccm einer 5prozentigen äthylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade. Die heiße Lösung wurde vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abgesaugt und durch Kühlen mit einer Kältemischung

Digitized by Google

zur Krystallisation gebracht. Die Ausbeute betrug nach Aufarbeitung der Mutterlauge 9—9,3 g; ber. 10,4 g. Der Stoff löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln auch bei Zimmertemperatur leicht; etwas weniger in Äther und Ligroin; sehr wenig in kaltem Wasser (Löslichkeit bei Siedehitze etwa 0,5 g). Er ließ sich aus Wasser bequem umkrystallisieren: dünne, biegsame Krystallnädelchen von watteähnlichem Habitus. Sintern von 140° ab; Schmelzp. 153—154° (k. Th.).

0,1794 g gaben 0,3424 CO_2 und 0,1036 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_3N_4$	Gef.
C	52,4	52,1
H	6,4	6,5

1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure entstand aus dem eben beschriebenen Xanthinderivate bei 5stündigem Erhitzen auf 230° im geschlossenen Rohre; im offenen Glase zu erhitzen, eignete sich nicht. Bei niedrigerer Temperatur war die Umsetzung unvollständig; bei höherer begann Zersetzung in stärkerem Maße einzutreten. Der bräunliche Rohrinhalt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug rund 75 Proz. der berechneten. Schmelzp. 158° (k. Th.). So erhaltene Präparate reagierten neutral, waren also frei von 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure.

0,1293 g gaben 0,2482 CO_2 und 0,0767 H_2O.
0,1125 g „ 21,9 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

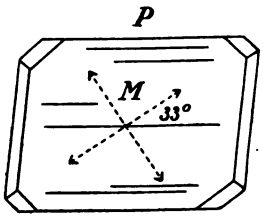
	Ber. für $C_{11}H_{16}O_3N_4$	Gef.
C	52,4	52,4
H	6,4	6,6
N	22,2	22,3

Der Stoff löste sich reichlich, auch bei Zimmertemperatur, in Eisessig, Essigester, Chloroform, Benzol; weniger in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Wasser; noch weniger in Äther; und kaum in Ligroin.

Herr Prof. Dr. Beutell hatte die Freundlichkeit folgende krystallographisch-optische Charakteristik der Krystalle zu geben: Wasserhelle, bis 5 mm große, tafelige Krystalle, deren monosymmetrischer Habitus aus der

Digitized by Google

Figur ersichtlich ist. Durchaus vorherrschend tritt die Symmetrieebene *M* auf. Seitlich sind die Täfelchen durch ein Prisma begrenzt; und zwei weitere Prismen (Hemipyramiden) sind ganz untergeordnet an den Ecken zu beobachten. Oben und unten sind die Täfelchen durch ein senkrecht zur Symmetrieebene verlaufendes Flächenpaar *P* begrenzt. Parallel *P* verläuft eine deutliche Spaltbarkeit. Spaltblättchen zeigen gerade Auslöschung. Auf der Symmetrieebene beträgt der Winkel der einen Schwingungsrichtung mit den Spaltrissen 33°.



1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure.

1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure-glykoldimethyläther.

In ein Gemisch von 2 g 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und 8 ccm Methylalkohol wurde unter Kühlung mit Eis Chlor geleitet, bis alles gelöst war. Der Chlorüberschuß wurde durch Durchsaugen eines Stromes getrockneter Luft entfernt. Bei 1stündigem Stehen in einer Kältemischung schied sich nach Anreiben der Gefäßwandung das Umsetzungsprodukt ab. 1,9 g; ber. 2,5 g. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol. Kleine Rhomboeder. Schmelzp. 78°.

0,1350 g gaben 0,2451 CO_2 und 0,0906 H_2O.
0,1170 g „ 18,8 ccm Stickgas bei 21° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{22}O_5N_4$	Gef.
C	49,6	49,5
H	7,1	7,5
N	17,8	17,8

Der Stoff löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht. Es war nicht möglich, den entsprechenden Glykoldiäthyläther zu gewinnen; über entsprechende Versuche ist weiter unten berichtet.

Digitized by Google

Versuche zur Gewinnung von 1-Methyl-3,7-diäthylkaffolid.

In ein Gemisch von 3 g 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und 12 ccm Wasser wurde unter Kühlung mit Eiswasser Chlor geleitet. Dabei löste sich die Harnsäure, und kleine Öltröpfchen schieden sich ab. Nachdem alle Harnsäure umgesetzt war, wurde überschüssiges Chlor durch einen Strom trockener Luft entfernt, und die Masse im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd eingedunstet. Die hinterbleibende amorphe, zähe Masse wurde mit 5 ccm Alkohol aufgenommen; auf Zugabe von 20 ccm Äther schied sich etwas Methylammoniumchlorid ab, das bei 226—227° schmolz. Aus dem Filtrate ließ sich aber nichts Festes gewinnen. Offenbar ist in ihm das Kaffolid enthalten, dessen Schmelzpunkt aber zu niedrig liegt. Das kann man aus den Erfahrungen der beiden vorhergehenden Arbeiten folgern, nach denen der Schmelzpunkt des Trimethylkaffolids beim Ersatze *eines* Methyls durch Äthyl von 205° auf 102° bzw. 93° sinkt; es ist zu schließen, daß der Schmelzpunkt eines Methyldiäthylkaffolids etwa bei Zimmertemperatur oder darunter liegen wird.

Auch durch Verkochen der wäßrigen Lösung dieses Rohkaffolids konnte nichts Krystallisierbares erhalten werden; es blieb eine wasserklare zähe Masse, die im wesentlichen aus 1-Methyl-3-äthyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid bestehen wird.

Äußere Umstände verhinderten völlige Aufklärung dieser Verhältnisse.

1,9-Dimethyl-3,7-diäthyl-spiro-5,5-dihydantoin.

1. *Aus 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure.* In ein Gemisch von 2 g 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und 6 ccm Eisessig wurde Chlor in kräftigem Strome geleitet, bis — nach 2 bis 3 Minuten — alles gelöst war. Durch die Lösung wurde zunächst ein Strom trockener Luft gesaugt, und dann das Lösungsmittel bei Unter-

Digitized by Google

druck auf dem Wasserbade abdestilliert. Der zähe, schwach gelbliche Rückstand wurde einmal mit etwas Alkohol abgedampft und dann aus Alkohol krystallisiert. Prismen. Die Ausbeute betrug nur 0,2 g; ber. 2,1 g. Schmelzp. 120° (k. Th.).

2. *Aus 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure-glykoldimethyläther* wird der gleiche Stoff in viel besserer Ausbeute erhalten, und zwar wenn Wasser nicht zugegen ist.[1]) In ein Gemisch von 1 g des oben beschriebenen Glykoldimethyläthers und 5 ccm entwässertem Alkohol, das sich in einem Erlenmeyerkolben mit Gaseinleitungsrohr und einem Chlorcalciumrohre zum Abführen der Gase befand, wurde getrockneter Chlorwasserstoff geleitet, bis nach etwa 5 Minuten alles gelöst war. Dann wurde die Lösung auf freier Flamme stark eingekocht. Beim Abkühlen krystallisierte 0,7 g des Spirostoffes; ber. 0,85 g. Die nach beiden Methoden erhaltenen Präparate schmolzen gleich, und ebenso ein Gemisch beider.

3. Derselbe Spirostoff entstand schließlich unter *Bedingungen, bei denen der Glykoldiäthyläther zu erwarten war*, nämlich bei vorsichtiger Chlorierung eines Gemisches von 2 g 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und 6 ccm Äthylalkohol, wobei mit einem Gemische von Eis und Kochsalz gekühlt wurde. Durch einen Luftstrom wurde freies Chlor entfernt; dann wurde die Lösung im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd stark eingedunstet. Es blieb ein mit Krystallen durchsetzter Sirup; er wurde auf Ton gestrichen, und die Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 120° (k. Th.). Die zweite der folgenden Stickstoffbestimmungen ist mit einem solchen Präparate ausgeführt worden.

Zweifellos entsteht bei dieser Umsetzung zunächst der Glykoldiäthyläther, scheidet sich aber nicht aus, sondern wird in der alkoholisch-chlorwasserstoffsaueren Lösung zum Spirodihydantoin umgesetzt.

---

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 291 (1911).

Digitized by Google

0,1268 g gaben 0,2281 CO_2 und 0,0690 H_2O.
0,1086 g „ 20,0 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.
0,1138 g „ 21,15 ccm „ „ 18° „ 739 mm „

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_4N_4$	Gef.	
C	49,2	49,1	—
H	5,9	6,1	—
N	20,9	20,9	20,9

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol; etwas weniger in Methyl- und Äthylalkohol; weniger in Wasser, Äther; und sehr wenig in Ligroin.

1,6-Diäthyl-3,8-dimethylallantoin.

Heiße, konzentrierte, wäßrige Lösungen von 1 g Diäthyldimethylspirodihydantoin und von 3 g krystallisiertem Bariumhydroxyd wurden gemischt und auf siedendem Wasserbade 10 Minuten erhitzt.[1]) Dabei schied sich reichlich Bariumcarbonat aus. Nun wurde mit Kohlensäure weiteres Barium gefällt, und aus dem Filtrate der Rest Barium mit stark verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses entfernt. Nach starkem Einengen des durch Waschwasser verdünnten Filtrates schieden sich zu Büscheln vereinigte feine Prismen ab. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g; ber. 0,9 g. Schmelzp. 124° (k. Th.).

0,1274 g gaben 0,2304 CO_2 und 0,0876 H_2O.
0,1001 g „ 20,4 ccm Stickgas bei 18° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2N_4$	Gef.
C	49,6	49,3
H	7,5	7,7
N	23,1	23,0

Der Stoff löste sich reichlich in Wasser, Methylalkohol, Chloroform; weniger in Äthylalkohol, Essigester, Aceton, Eisessig; wenig in Benzol; sehr wenig in Äther Ligroin.

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 298 (1911).

Digitized by Google

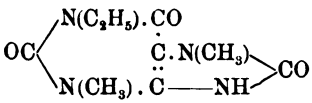
IV. Abkömmlinge und Abbau der 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure;

von *Heinrich Biltz* und *Fritz Max.*

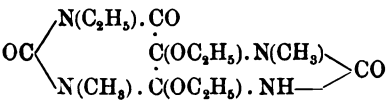
Im Verlaufe seiner grundlegenden Untersuchungen vom Jahre 1882[1]) hatte E. Fischer gelegentlich auch die *1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure* hergestellt und gezeigt, daß sie sich in ihrem chemischen Verhalten aufs engste an ihr niedrigeres Homologes, die 1,3,7-Trimethylharnsäure anschließt. Eine genauere Untersuchung der Stoffe unterblieb. Da uns von den in den vorhergehenden Abhandlungen niedergelegten Untersuchungen ein zur Gewinnung der 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure geeignetes Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, nahmen wir die alte Untersuchung auf.

1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure (I) entstand in vortrefflicher Ausbeute beim Einkochen einer stark salzsaueren Lösung von 1-Äthyl-8-äthoxytheobromin. Mit Äthyl- oder Methylalkohol und Chlor lieferte sie die *Glykoläther*, von denen E. Fischer den Diäthyläther (II) in Händen

I



II



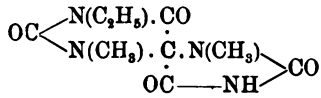
gehabt und als Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin bezeichnet hatte. Der Glykoldimethyläther entstand in einfacherer Weise bei längerer Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von dem leicht zugänglichen 1-Äthyltheobromin und Methylalkohol. Da er mit salzsauerer Stannochloridlösung glatt in 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure übergeführt werden konnte, wird diese Säure vorteilhaft über ihren Glykoldimethyläther hergestellt; der Weg ist kürzer, und die Ausbeute besser als bei der zuerst verwandten Methode.

[1]) E. Fischer, diese Annalen 215, 306 (1882).

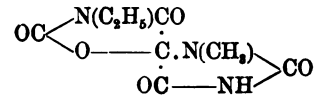
Digitized by Google

Beim Verkochen einer wäßrig-salzsaueren Lösung der Glykoläther entstand ein Gemisch von *1,9-Dimethyl-3-äthyl-spiro-5,5-dihydantoin* (III) und *1-Methyl-7-äthyl-kaffolid* (IV). Beim Umkrystallisieren aus Wasser schied

III



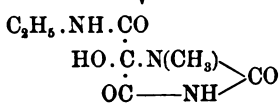
IV



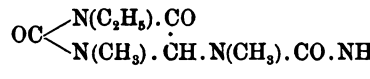
sich zuerst das Kaffolid ab. Aus der Mutterlauge konnte das Spirodihydantoin erhalten werden; am besten durch längeres Kochen der wäßrigen Lösung, wobei der Rest Kaffolid in leicht lösliches 1-Methyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid übergeht. Alles im Einklange mit E. Fischers Beobachtungen. Bequemer wird das Spirohydantoin und in besserer Ausbeute durch Einkochen einer Lösung des Glykoldimethyläthers in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol hergestellt; das Kaffolid aber durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure und Wasser.

Beide Stoffe konnten abgebaut werden. 1-Methyl-7-äthylkaffolid ging, wie schon bemerkt wurde, beim Kochen seiner wäßrigen Lösung in *1-Methyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid* (V) über. Das 1,9-Dimethyl-3-äthylspirodi-

V



VI



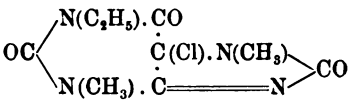
hydantoin konnte anderseits mit Bariumhydroxydlösung zu *1,6-Dimethyl-3-äthylallantoin* (VI) hydrolysiert werden. Da 1,3,9-Trimethylspirodihydantoin bei gleicher Behandlung in 1,3,6-Trimethylallantoin übergeht, ist nicht anzunehmen, daß das isomere 1,6-Dimethyl-8-äthylallantoin entsteht. Die Ringöffnung findet, wenn möglich, bei einem nicht alkylierten Stickstoffatome statt.

Schließlich wurde festgestellt, daß bei Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von 1-Äthyl-3,7-dimethyl-

Digitized by Google

harnsäure und Eisessig die *1-Äthyl-3,7-dimethyl-5-chlor-$\Delta^{1,9}$-isoharnsäure* (VII) entsteht. Mit Alkohol gab sie

VII



den Glykoldiäthyläther; Reduktion führte sie in 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure über. Alles ebenso wie bei der 1,3,7-Trimethylharnsäure.

In einem zweiten Teile dieser Abhandlung ist der Abbau der 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure beschrieben. Oxydation führte sie in *Methyläthylalloxan*[1]) über. Dargestellt wurde *Dimethyldiäthylalloxantin*, *Methyläthylalloxanmonohydrat*, *Methyläthylalloxan-anhydrid* und *Methyläthylviolursäure*. Äußere Umstände verhinderten die Gewinnung von Methyläthylbarbitursäure und weiterer Derivate.

Die vorliegende Untersuchung bestätigt das allgemeine Ergebnis, das die Untersuchung der beiden Äthyltrimethylharnsäuren und der Diäthyldimethylharnsäure geliefert hatte: *Der Charakter des einzelnen Stoffes, der in seinen Umsetzungen zutage tritt, wird weniger durch die Art der Substituenten als durch ihre Zahl und die Stelle, an der sie stehen, bestimmt. Es kommt also auf den Typus des Stoffes an.* Da eine Untersuchung von Herrn Marwitzky bei der 7-Methylharnsäure und der 7-Äthylharnsäure zu derselben Erfahrung geführt hat, ist es wohl erlaubt, obigen Satz für die Harnsäuregruppe als allgemeingültig anzusehen, und von einer Erweiterung des Versuchsmaterials in dieser Richtung vorderhand Abstand zu nehmen.

---

[1]) H. Pommerehne, Apotheker-Zeitung **12**, 5 (1897). Archiv der Pharmazie **235**, 490 (1897), erhielt unreines Methyläthylalloxan in sirupöser Form bei Oxydation von Äthyltheobromin.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

A. Abkömmlinge der 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure.

1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure.

10 g 1-Äthyl-8-äthoxytheobromin wurden in 100 g kochende, konz. Salzsäure eingetragen, und die Lösung mit freier Flamme ungefähr auf die Hälfte eingekocht, bis sich Kryställchen abzuscheiden begannen. Nun wurde erkalten gelassen. Die abgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Nädelchen. Ausbeute 8,2 g; ber. 8,9 g. Schmelzp. 344—345° (k. Th.) unter Bräunung E. Fischer, der denselben Stoff auf anderem Wege darstellte, gab den Schmelzp. 345° an.

1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure-glykoldiäthyläther.

Unter Kühlung mit einem Gemische aus Eis und Kochsalz wurde Chlor in ein Gemisch von 2 g 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure und 15 ccm Äthylalkohol geleitet. Binnen 2—3 Minuten war alles gelöst. Bei weiterem Kühlen und Anreiben der Gefäßwandung schied sich 1,6 g Krystallniederschlag ab. Er wurde aus Alkohol umkrystallisiert: kurze, derbe Kryställchen. Schmelzp. 152° (k. Th.); ebenso wie E. Fischer angab.

0,1278 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{22}O_5N_4$	Gef.
N	17,8	17,9

Der Stoff löste sich besonders reichlich in Chloroform; reichlich in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Benzol; weniger in Wasser; kaum in Ligroin.

1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure-glykoldimethyläther.

1. *Aus 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure.* 2 g Äthyldimethylharnsäure lösten sich in 15 ccm Methylalkohol, der mit Eiswasser gekühlt wurde, beim Einleiten von Chlor zunächst auf. Bald fiel ein grob krystallinischer Nieder-

Digitized by Google

schlag. Nach etwa 5 Minuten war die Umsetzung beendet. Die Krystallabscheidung vermehrte sich beim Kühlen mit einer Kältemischung. Nach etwa 1 Stunde wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Rhomboeder mit abgestumpften Ecken. Die Ausbeute war so gut wie quantitativ. Im Schmelzpunktröhrchen sinterte der Stoff von etwa 170° und schmolz bei 178° (k. Th.)

0,1248 g gaben 0,2107 CO_2, 0.0716 H_2O.
0,1378 g „ 0,2319 CO_2, 0,0817 H_2O.
0,1057 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_5N_4$	Gef.	
C	46,1	46,0	45,9
H	6,3	6,4	6,6
N	19,6	19,7	

Der Stoff löste sich in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Benzol, Chloroform; weniger in Wasser; noch weniger in Äther, Ligroin.

2. *Aus 1-Äthyltheobromin.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 10 g Äthyltheobromin in 40 ccm Methylalkohol schied sich bald salzsaures Äthyltheobromin ab. Bei weiterem Chlorieren ging es in Lösung, und statt seiner kamen derbe Kryställchen. Die Umsetzung dauerte insgesamt 15—20 Minuten Umkrystallisieren aus Methylalkohol lieferte 11,5 g reines Produkt, ber. 13,7 g, d. h. rund 85 Proz. der berechneten Menge. Die zweite der obigen Analysen ist mit einem solchen Präparate ausgeführt. Nach dieser Vorschrift wird der Stoff am bequemsten erhalten.

Reduktion zu 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure. In einer Lösung von 20 g krystallisiertem Stannochlorid in 20 ccm konz. Salzsäure wurden 10 g 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäureglykoldimethyläther gelöst. Nach etwa $^1/_2$ Stunde wurde mit dem Doppelten an Wasser verdünnt, worauf sich — namentlich nach Anreiben der Gefäßwandung — die gebildete Äthyldimethylharnsäure abschied. Ausbeute 7,3 g; ber. 7,8 g. Schmelzp. 345° (k. Th.) unter Bräunung.

Auf diese Weise erhält man aus 10 g Äthyltheo-

Digitized by Google

bromin 8,4 g Äthyldimethylharnsäure, d. h. 75 Proz. der berechneten Menge, während man nach der zuerst angewandten Methode aus 10 g Äthyltheobromin rund 7,5 g 8-Chloräthyltheobromin, 6,9 g 8-Äthoxyäthyltheobromin und nur 5,7 g derselben Äthyldimethylharnsäure, d. h. etwa 50 Proz. der berechneten Menge gewinnt.

1,9-Dimethyl-3-äthyl-spiro-5,5-dihydantoin.

Die Glykoläther wurden zum Spirodihydantoin zweckmäßig unter Ausschluß von Wasser[1]) umgesetzt. In ein Gemisch von 2 g 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure-glykoldimethyläther und 10 ccm entwässertem Alkohol wurde Chlorwasserstoff in lebhaftem Strome geleitet, wobei alles in Lösung ging. Die warm gewordene, rauchende Lösung wurde auf freier Flamme stark eingekocht. Beim Stehenlassen schieden sich langsam 1,2 g Täfelchen von rhombischem Umrisse aus, an denen häufig zwei gegenüberliegende Ecken abgestumpft waren; ber. 1,7 g. Umkrystallisiert wurde aus Wasser. Schmelzp. 142° (k. Th.).

0,1138 g gaben 0,1885 CO_2, 0,0532 H_2O.
0,1024 g „ 0,1691 CO_2, 0,0504 H_2O.
0,1028 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_4N_4$	Gef.	
C	45,0	45,2	45,0
H	5,0	5,2	5,5
N	23,3	23,3	

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Chloroform; weniger in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester; noch etwas weniger in Wasser, Benzol; wenig in Äther, Ligroin.

Denselben Stoff hatte schon E. Fischer in Händen gehabt. Er hatte ihn im Gemische mit 1-Methyl-7-äthylkaffolid erhalten, als er in eine auf −10° gekühlte Lösung von Äthyldimethylharnsäure in konz. Salzsäure Chlor leitete, solange es verbraucht wurde, und dann auf dem Wasserbade zum Sirup einengte. Auf Wasser-

[1]) H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 291 (1911).

Digitized by Google

zusatz wurde die amorphe Masse langsam krystallinisch. Wir wiederholten diesen Versuch mit 3 g Äthyldimethylharnsäure und hatten gleichen Erfolg. Die Mutterlauge enthielt Methylamin, das als platinchlorwasserstoffsaueres Salz nachgewiesen wurde. Zur Aufarbeitung des Krystallgemisches auf das Spirodihydantoin wurde seine wäßrige Lösung 1 Stunde lang gekocht, wobei das Kaffolid in leicht lösliche Produkte übergeht. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisierte das 1,9-Dimethyl-3-äthylspirodihydantoin in einer Ausbeute von 1,1 g aus. Es besaß die gleichen Eigenschaften, wie das zuerst beschriebene Präparat; die zweite Analyse wurde mit ihm ausgeführt. E. Fischer fand denselben Schmelzpunkt wie wir und einen Stickstoffgehalt von 22,8 Proz.

1-Methyl-7-äthylkaffolid.

In ein Gemisch von 3 g Äthyldimethylharnsäure und 12 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur Chlor geleitet, bis sich alle Harnsäure umgesetzt hatte. Schon vorher kamen Kryställchen des Umsetzungsproduktes, die sich weiterhin stark vermehrten, als die Masse nach Wegsaugen des freien Chlors durch einen Luftstrom im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und schwach angefeuchtetem Kaliumhydroxyd eingeengt wurde. Ausbeute 1,3 g. Schmelzp. 138° (k. Th.) Umkrystallisiert wurde aus heißem Wasser, wobei Prismen mit abgestumpften Ecken erhalten wurden.

0,1064 g gaben 0,1648 CO_2 und 0,0399 H_2O.
0,1065 g „ 0,1638 CO_2 „ 0,0401 H_2O.
0,1063 g „ 17,3 ccm Stickgas bei 18° und 757 mm Druck.
0,1152 g „ 19,1 ccm „ „ 20° „ 750 mm „

	Ber. für $C_8H_9O_5N_3$	Gef. I	Gef. II
C	42,3	42,2	41,9
H	4,0	4,2	4,2
N	18,5	18,7	18,7

Der Stoff löste sich in kaltem Wasser schwer, in heißem dagegen sehr reichlich. Reichlich löste er sich

Digitized by Google

in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform; etwas weniger in Benzol und Äther; sehr wenig in Ligroin. Von 7-Äthyldimethylkaffolid unterscheidet er sich durch erheblich größere Beständigkeit gegen kochendes Wasser, so daß er aus diesem ohne Verlust umkrystallisiert werden konnte.

Dasselbe Methyläthylkaffolid konnte aus seinem Gemische mit dem Spirodihydantoin, das bei diesem letzteren besprochen wurde, erhalten werden. Wurde die aus 3 g Äthyldimethylharnsäure gewonnene Menge des Krystallgemisches aus 40 ccm Wasser umkrystallisiert, so schied sich zuerst das Methyläthylkaffolid ab. Ausbeute 0,6 g. Aus der Mutterlauge konnte in beschriebener Weise das Dimethyläthyl-spiro-dihydantoin erhalten werden.

1-Methyl-5-oxyhydantoyl-äthylamid.

Eine Lösung von 1 g 1-Methyl-7-äthylkaffolid in 100 ccm heißem Wasser wurde unter Ersatz des verdampfenden Wassers 1 Stunde gekocht und dann auf dem Wasserbade völlig eingedunstet. Der zunächst amorphe Rückstand wurde nach einigen Stunden krystallinisch. Umkrystallisieren lieferte feine, zu Büscheln vereinigte Prismen. Ausbeute 0,7 g; ber. 0,9 g. Leichtes Sintern von 162° ab; Schmelzp. 167° (k. Th.).

0,1081 g gaben 0,1648 CO_2 und 0,0545 H_2O.
0,1143 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{11}O_4N_3$	Gef.
C	41,8	41,6
H	5,5	5,6
N	20,9	21,2

Der Stoff löste sich reichlich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Aceton; ziemlich schwer in Essigester und Chloroform; kaum in Äther, Benzol und Ligroin.

1,6-Dimethyl-3-äthylallantoin.

5 g 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure-glykoldimethyläther wurden in der oben beschriebenen Weise durch

Digitized by Google

Verkochen seiner alkoholisch-chlorwasserstoffsaueren Lösung in das Spirodihydantoin übergeführt. Die stark eingeengte Lösung wurde mit 15 ccm Wasser verkocht und dann mit einer heißen, konzentrierten Lösung von 10 g krystallisiertem Bariumhydroxyd versetzt. Es fiel sofort reichlich Bariumcarbonat. Nach 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Hauptmenge gelösten Bariums durch Einleiten von Kohlendioxyd, und der Rest aus dem Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt, worauf Büschel langer, feiner Nadeln auskrystallisierten. Ausbeute 0,8 g. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol.

0,1048 g gaben 0,1728 CO_2 und 0,0621 H_2O.
0,0761 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 16° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{14}O_3N_4$	Gef.
C	44,8	45,0
H	6,6	6,6
N	26,2	26,3

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig; etwas weniger in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Chloroform; weniger in Essigester; sehr wenig in Äther, Benzol und Ligroin.

1-Äthyl-3,7-dimethyl-5-chlor-$\Delta^{4,9}$-isoharnsäure.

In ein Gemisch von 1 g Äthyldimethylharnsäure und 8 ccm Eisessig wurde unter dauerndem Umschwenken bei Zimmertemperatur ein kräftiger Strom Chlor geleitet, bis in 2—3 Minuten alles gelöst war. Bald schieden sich feine Prismen ab, deren Menge sich beim Abkühlen mit Eiswasser vermehrte. Die Krystallmasse wurde abgesaugt, gründlich mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 0,8 g. Schmelzp. etwa 150° (k. Th.) unter Gelbfärbung und darauffolgender Zersetzung.

0,1196 g gaben 0,1830 CO_2, 0,0488 H_2O und 0,0166 Cl.
0,1010 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_{11}O_3N_4Cl$	Gef.
C	41,8	41,7
H	4,3	4,6
N	21,7	21,8
Cl	13,7	13,9

Der Stoff löste sich — meist unter Umsetzung — reichlich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Chloroform; weniger in Eisessig, Essigester und Aceton; noch weniger in Benzol; sehr wenig in Äther und Ligroin.

Reduktion mit einer konzentrierten, salzsaueren Stannochloridlösung gab glatt Äthyldimethylharnsäure, die sich nach Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser abschied. Aus 0,5 g wurde 0,4 g erhalten.

Überführung in den Glykoldiäthyläther. 0,2 g der Chlorisoverbindung setzte sich mit 3 ccm entwässertem Äthylalkohol bei öfterem Umschütteln langsam um. Nach 2 Stunden sah man statt der ursprünglichen Prismen die derben Krystalle des Glykoldiäthyläthers. Ausbeute 0,15 g. Das Präparat war in allen Eigenschaften dem oben beschriebenen gleich.

B. Abbau der 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure.

Sym. Dimethyldiäthylalloxantin.

In ein Gemisch von 5 g 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure, 7 ccm konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Wasser wurde bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur 2 g fein gepulvertes Kaliumchlorat in kleinen Anteilen eingetragen. Die Oxydation dauerte etwa $^1/_2$ Stunde. Noch ehe alle Harnsäure in Lösung gegangen war, begannen sich derbe Kryställchen abzuscheiden, die sich als *1-Methyl-7-äthylkaffolid* erwiesen. Sie vermehrten sich, als nach Beendigung der Oxydation während etwa einer Stunde Luft durch die mit einer Kältemischung gekühlte Masse gesaugt wurde, wobei die gelbgrüne Farbe von freiem Chlor verschwand. Nun wurde abfiltriert, und das weiter durch eine Kältemischung gekühlte und durch einen Luftstrom bewegte Filtrat mit einer Lösung von

Digitized by Google

2,7 g krystallisiertem Stannochlorid in 3 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Jetzt schied sich langsam 1,5 g Dimethyldiäthylalloxantin ab. Nachdem die Mischung über Nacht im Eisschranke gestanden hatte, wurde abgesaugt. Das Präparat konnte aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden: im ersteren Falle kamen sechsseitige Täfelchen, im letzteren Nädelchen. Schmelzp. 174° (k. Th.) unter Rötung.

Die aus wäßriger Lösung abgeschiedenen Krystalle enthielten 2 Mol. Krystallwasser. Ein solches Präparat wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und über Nacht im Vakuumexsiccator getrocknet. Es verlor beim Erhitzen auf 100° unter Unterdruck sein Krystallwasser.

0,4714 g gaben 0,0398 H_2O.
0,1475 g „ 0,0125 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_8N_4, 2H_2O$	Gef.	
H_2O	8,9	8,4	8,5

Die aus alkoholischer Lösung kommenden Krystalle enthielten 1 Mol. Krystallalkohol, der in gleicher Weise bestimmt wurde.

0,1406 g gaben 0,0154 $C_2H_5.OH$.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_8N_4, C_2H_5.OH$	Gef.
$C_2H_5.OH$	11,1	11,0

Ein vom Krystallösungsmittel befreites Präparat gab bei der Analyse folgende Werte:

0,1112 g gaben 0,1862 CO_2 und 0,0523 H_2O.
0,0658 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 20° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_8N_4$	Gef.
C	45,4	45,7
H	4,9	5,3
N	15,1	15,1

Symmetrisches Dimethyldiäthylalloxantin löst sich reichlich in Eisessig, Essigester, Aceton und Chloroform; etwas weniger in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol; sehr wenig in Äther, Benzol und Ligroin.

Methyläthylalloxan.

Ein auf siedendem Wasserbade erhitztes Gemisch von 1 g symmetrischem Dimethyldiäthylalloxantin und

Digitized by Google

4 ccm Wasser wurde tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, wobei unter schwachem Schäumen und Stickoxydentwicklung Lösung eintrat. Die Lösung wurde sofort gekühlt und im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und schwach angefeuchtetem Kaliumhydroxyd zum Sirup eingedunstet. Der Rückstand wurde mit etwas Äther verrieben und wieder ins Vakuum gestellt. Dabei kamen Täfelchen von rhombischem Umrisse, deren Ecken bisweilen abgestumpft waren. Bei nochmaliger Behandlung mit Äther wurde fast alles fest. Es glückte nicht, die kleine Menge Präparat umzukrystallisieren, da es sich in fast allen Lösungsmitteln zu leicht löste. Die Ausbeute war so gut wie quantitativ. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen schmolz der Stoff bei etwa 82° zu einer hellgelblichen, trüben Schmelze, die von 100° ab aufschäumte und bei 110° etwa zu einer klaren, goldgelben Schmelze niederging.

Wie die Analyse zeigte, enthalten die Krystalle 1 Mol. Wasser, dessen Fortgehen sich bei der Schmelzpunktbestimmung bemerkbar gemacht hatte.

0,1111 g gaben 0,1679 CO_2 und 0,0515 H_2O.
0,1137 g „ 13,7 ccm Stickgas bei 14° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8O_4N_2, H_2O$	Gef.
C	41,6	41,2
H	5,0	5,2
N	13,9	14,1

Methyläthylalloxan-monohydrat löste sich leicht und reichlich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform; etwas weniger in Äther, Aceton und Benzol; wenig in Ligroin. Der Stoff rief auf der Haut Rötung hervor.

Methyläthylalloxan-anhydrid. Ebenso wie Dimethylalloxanhydrat läßt sich auch das Methyläthylalloxanhydrat leicht zum Anhydrid, $C_7H_8O_4N_2$, entwässern. Es genügt, das Präparat etwa 5—6 Stunden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 100° zu erhitzen, wobei zunächst eine

Digitized by Google

gelbliche Schmelze entsteht, die schwach schäumt und schließlich unter Absonderung goldgelber Täfelchen von rhombischem Umrisse fest wird. Der Stoff ist hygroskopisch. Er beginnt von etwa 105° ab leicht zu sintern und schmilzt gegen 124° (k. Th.) unter Orangerotfärbung. Er sublimiert und kann im Vakuum destilliert werden.

0,1018 g gaben 0,1696 CO_2 und 0,0421 H_2O.
0,0952 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_8O_4N_2$	Gef.
C	45,6	45,4
H	4,4	4,6
N	15,2	15,4

Methyläthylviolursäure.

1 g Methyläthylalloxan-monohydrat wurde mit 0,3 g Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade in 4 ccm Wasser gelöst. Nach kurzem Erwärmen wurde die Lösung im Vakuumexsiccator stark eingeengt. Beim Verreiben des mit Krystallen durchsetzten Rückstandes mit 2 ccm Wasser schied sich die Methyläthylviolursäure fast quantitativ ab. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert: langgestreckte, schmale Täfelchen, die durch zwei nach derselben Seite aufeinander zu verlaufende Endkanten abgeschnitten waren. Krystallisation aus Alkohol lieferte lange, sechsseitige Täfelchen. Sintern von etwa 90° ab. Schmelzp. 95—96° (k. Th.).

Die aus Wasser abgeschiedenen Krystalle enthielten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 105° entwich.

0,1018 g gaben 0,0086 H_2O.

	Ber. für $C_7H_9O_4N_3, H_2O$	Gef.
H_2O	8,3	8,4

Die Analyse des entwässerten Stoffes ergab:

0,1003 g gaben 0,1553 CO_2 und 0,0449 H_2O.
0,0915 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_9O_4N_3$	Gef.
C	42,2	42,2
H	4,6	5,0
N	21,1	20,9

Digitized by Google

Methyläthylviolursäure löst sich reichlich in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform; weniger in Essigester und Benzol; wenig in kaltem Wasser; sehr wenig in Äther und Ligroin. Ihre wäßrige Lösung färbt die Haut blauviolett.

Kaliumsalz der Methyläthylviolursäure. Auf dem Wasserbade wurden 0,2 g Methyläthylviolursäure nebst 3 ccm 50 prozentiger Kaliumcarbonatlösung tropfenweise mit Wasser versetzt, bis eben Lösung erfolgt war. Aus der rotvioletten Lösung schieden sich beim Abkühlen gleichfarbige, feine Prismen ab. Ausbeute 0,15 g. Kaliumhydroxyd konnte nicht verwandt werden, da es den Stoff zersetzt.

Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die oberhalb 130° entwichen. Dabei schlug die Farbe in Veilchenblau um.

0,0936 g gaben bei 140° 0,0126 H_2O.

	Ber. für $C_7H_8O_4N_3K, 2H_2O$	Gef
H_2O	13,2	13,5

Die Analyse des entwässerten Salzes gab:

0,1048 g gaben 0,0391 K_2SO_4.

	Ber. für $C_7H_8O_4N_3K$	Gef.
K	16,5	16,7

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.]

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

IX. Die Absorptionsspektren einiger Verbindungen mit „relativ anomaler" Rotationsdispersion;

von *L. Silberstrom.*

(Eingelaufen am 23. August 1916.)

Unlängst versuchte Tschugaeff[1]) Stellung zu nehmen zu der Frage nach den Ursachen der anomalen Rotationsdispersion. Nach ihm kann diese hervorgerufen werden 1. durch die Superposition der optischen Drehung von zwei oder mehr von verschiedenen Arten normal dispergierender Molekeln, welche sowohl durch ihre Rotationsdispersion als auch durch das Vorzeichen ihrer Drehung verschieden sind. Oder 2. durch das von Cotton beobachtete Phänomen, wonach jene Anomalie bedingt wird durch das Auftreten eines Absorptionsbandes im Spektrum, z. B. eines ultravioletten Absorptionsbandes in der Nähe des sichtbaren Spektrums. Der Scheitelpunkt der Dispersionskurve läge dann im Ultraviolett. Was den ersten Punkt betrifft, so ist schon in unserer vorhergehenden Abhandlung[2]) die Möglichkeit der Superposition als sehr unwahrscheinlich abgelehnt worden. Die zweite Annahme jedoch wird noch einer

[1]) Tschugaeff, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 469 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2023 (1911); **45**, 2795 (1912). Transactions of the Faraday Society, Vol. X, 28 (1914).

[2]) Diese Annalen **409**, 327 (1915).

Digitized by Google

sorgfältigen Prüfung bedürfen, da sie zweifellos von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist.

In der vorhergehenden Abhandlung[1]) sind vier Substanzen beschrieben worden, welche eine „relativ anomale" Rotationsdispersion besitzen. Darunter verstehen wir solche Körper, bei denen zwar die spezifische Drehung mit steigender Brechbarkeit zunimmt, welche aber eine beträchtlich verschobene „charakteristische Wellenlänge" λ_α (um wenigstens 10—15 $\mu\mu$ von der für die zugehörende Körperklasse geltenden normalen abweichend) aufweisen. Es galt nun zu untersuchen, ob die anomalen Abweichungen der Rotationsdispersion von der normalen, die Verschiebung der λ_α bei diesen Verbindungen, auf einer selektiven Absorption in der Nähe des sichtbaren Spektrums beruht, im Sinne von Tschugaeffs, auf Cottons Phänomen gegründeter Annahme.

Diese vier Substanzen sind: *2,6-Dimethylundecatrien-2,8,10*,

$$(CH_3)_2{:}C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CH{=}CH.CH{=}CH_2$$

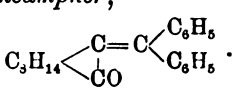
(aus Citronellal mit Magnesiumallylbromid), das *2,6-Dimethyl-8-phenyloctadien-2,7*,

$$(CH_3)_2{:}C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH{=}CH.C_6H_5$$

aus Citronellal mit Phenylmagnesiumbromid), *β-Phenylzimtsäurementhylester*:

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH.COOC_{10}H_{19}$$

und *Diphenylmethylencampher*,



Die drei ersten Körper sind farblos, der vierte ist schwach gelb gefärbt. Die Verbindungen wurden spektro-

[1]) Diese Annalen **409**, 327 (1915).

Digitized by Google

skopisch genau untersucht[1]), zum Vergleich wurden jedoch noch einige andere Substanzen herangezogen, welche chemisch zu derselben Reihe gehören oder ihnen wenigstens nahestehen, im übrigen aber normale Rotationsdispersion aufweisen. Das sind: einige Menthylester, dann die normal drehenden Kohlenwasserstoffe aus Citronellal und Grignardschen Salzen, welche seinerzeit von Jäger[2]) untersucht wurden, und einige Ester des Myrtenols, welche, wie in der vorhergehenden Abhandlung[3]) gezeigt werden konnte, sich alle durch eine ausgesprochen normale und gleichmäßige Rotationsdispersion auszeichnen, denn die Abweichungen der Werte von λ_α vom Mittelwert betragen hier nur etwa 3,5 $\mu\mu$. Dazu kommen noch einige Abkömmlinge des *Methylencamphers* und das *Diphenylcamphomethan*.

Von den untersuchten Substanzen zeigte keine ein selektives Absorptionsvermögen, in allen Fällen verlief die Absorptionskurve mehr oder weniger kontinuierlich. Dabei ist zu bemerken, daß für die in Benzol gelösten Körper kein Urteil gefällt werden kann für Wellenlängen, welche kürzer sind als 270 $\mu\mu$. Denn kleinere Wellenlängen würden, falls sie durchgingen, bei 2,5 mm Schichtdicke vom Benzol absorbiert. In den folgenden Tabellen der Absorptionskurven sind die Logarithmen der Schichtdicken (in Millimetern gemessen) als Funktion der Wellenlängen aufgetragen, zur bequemeren Orientierung sind oben die Wellenlängen und unten die entsprechenden Schwingungszahlen aufgetragen.

Der zickzackförmige Verlauf mancher Kurven kann bedingt sein durch die Verwendung des Eisenbogens als

[1]) Die spektrographischen Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. A. Hagenbach ausgeführt. Wir freuen uns, Herrn Hagenbach hier nochmals unsern herzlichsten Dank aussprechen zu können für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

[2]) Diese Annalen **402**, 149 (1913).

[3]) a. a. O. S. 344.

Digitized by Google

Lichtquelle; bei der sehr verschiedenen Intensität der Eisenlinien kann bei beginnender Absorption eine starke Linie, die sich gerade vorfindet, auf der Platte zur Wirkung kommen, eine schwache Linie aber nicht. Das führt dann zum steileren Ansteigen der Kurve an der betreffenden Stelle oder zu ihrer Verflachung.

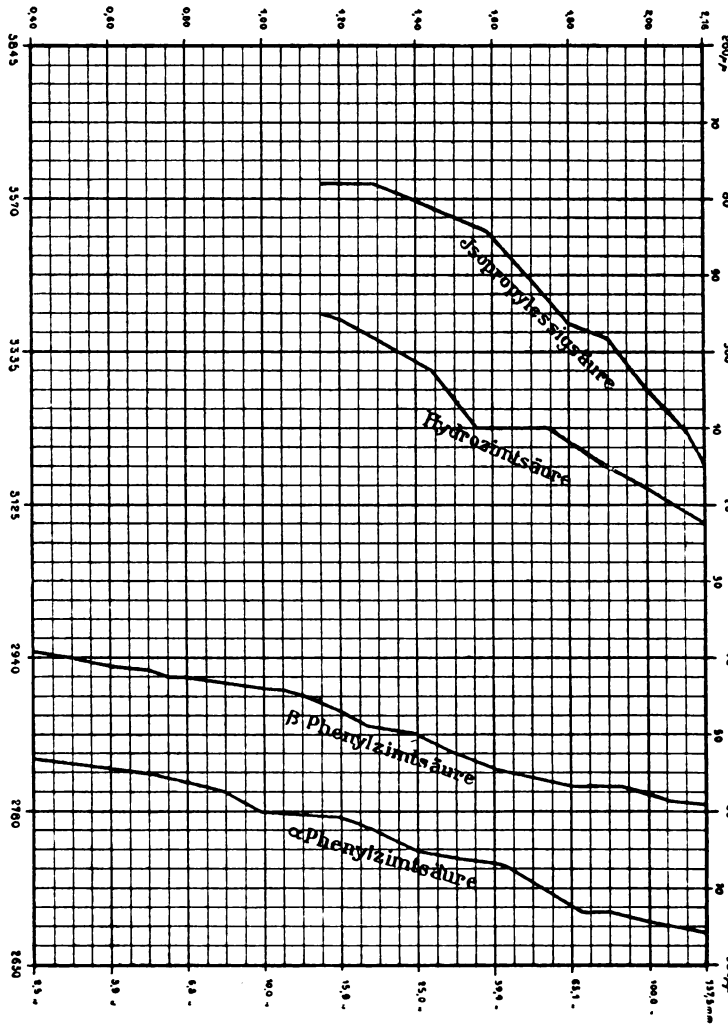


Fig. 1.

Digitized by Google

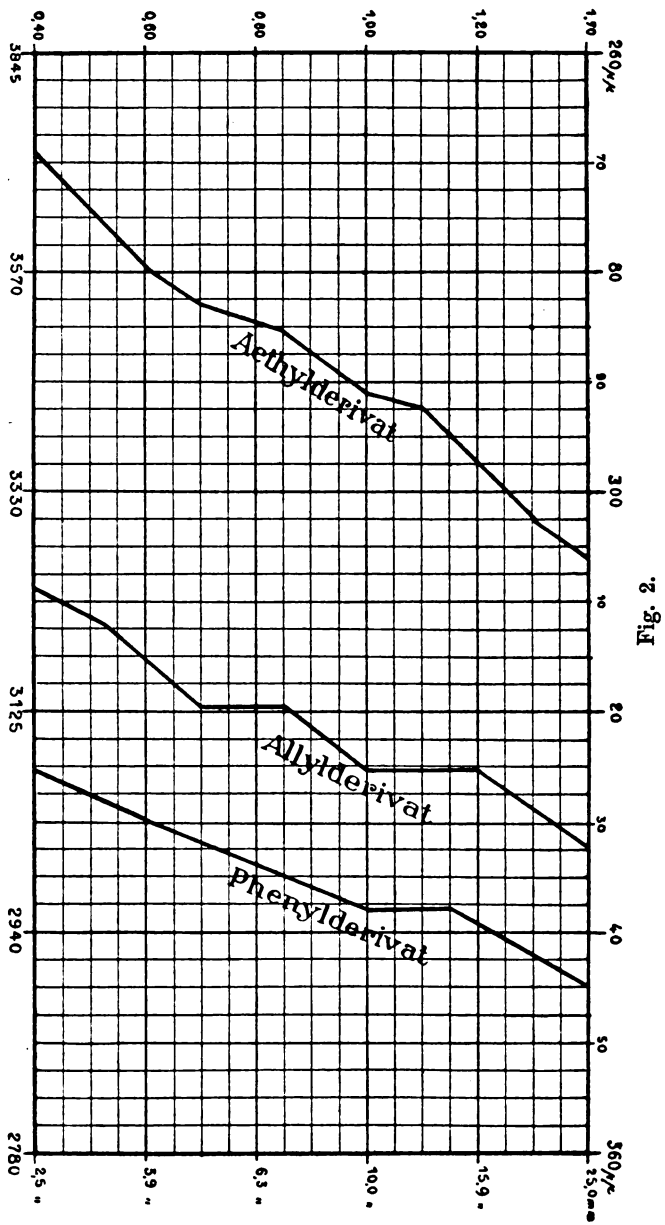


Fig. 2.

Digitized by Google

Menthylester (Tabelle I).

Hier verläuft die Absorptionskurve am gleichmäßigsten für die beiden Phenylzimtsäureester. Bei ihnen zeigt sich deutlich die Zunahme des ungesättigten Charakters, denn die Kurven beider sind um 50—60 $\mu\mu$ weiter als die der gesättigten Ester nach dem sichtbaren Spektrum verschoben. Nun gehört der β-Phenylzimtsäureester zu denjenigen Abkömmlingen, welche eine ziemlich bedeutende relativ anomale Rotationsdispersion aufweisen, λ_a ist hier um 70 $\mu\mu$ von der für die Menthylester geltenden normalen Lage verschoben. Hätte das Cottonsche Phänomen hier seine Gültigkeit, so müßte die Absorptionskurve des β-Phenylesters weiter nach dem sichtbaren Teile des Spektrums verschoben sein, als die des Esters der α-Phenylzimtsäure. In Wirklichkeit liegt der Fall gerade umgekehrt. Zudem zeigt die Kurve des Esters der β-Säure nicht die geringste Andeutung einer selektiven Absorption.

Kohlenwasserstoffe aus Citronellal (Tabelle II).

Äthylderivat: $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH{=}CH.CH_3$,
Dimethyldekadien.

Allylderivat: $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH{=}CH.CH{=}CH_2$
Dimethylundekatrien.

Phenylderivat: $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH{=}CH.C_6H_5$,
Dimethylphenyloktadien.

Die Absorptionskurven des Allyl- und Phenylderivats unterscheiden sich von der des gesättigteren Äthylderivats dadurch, daß sie um 35 bzw. 45 $\mu\mu$ nach dem sichtbaren Spektrum hin verschoben sind. Beide Körper besitzen relativ anomale Rotationsdispersion (λ_a um 25 bzw. 50 $\mu\mu$ verschoben), trotzdem bleiben ihre Kurven um wenigstens 150 $\mu\mu$ vom Messungsbereich der Polarisationskurve zurück.

Ester des Myrtenols (Tabelle III).

Crotonsäureester: $CH_3.CH{=}CH.CO.OC_{10}H_{16}$.
Hexahydrobenzoesäureester: $C_6H_{11}.CO.OC_{10}H_{16}$.
Buttersäureester: $CH_3.CH_2.CH_2.CO.O.C_{10}H_{16}$.

Digitized by Google

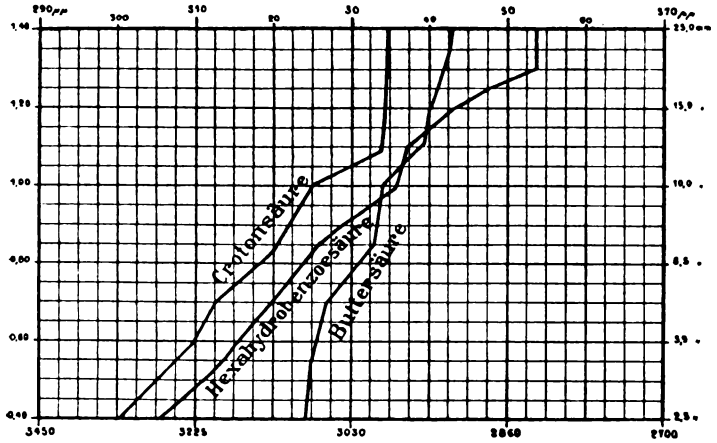


Fig. 3.

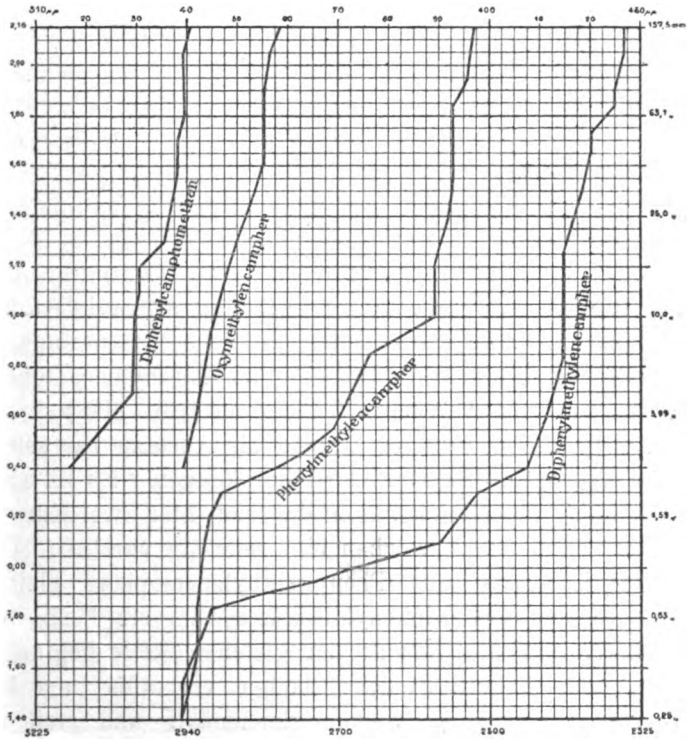


Fig. 4.

Digitized by Google

Vergleicht man die Kurven der anomal dispergierenden Kohlenwasserstoffe aus Citronellal mit denen der Myrtenolester, so sieht man, daß diese letzteren, welche optisch sich so normal wie nur möglich verhalten, genau so stark absorbieren wie jene; ein weiterer Beweis dafür, daß es sich bei der relativ anomalen Rotationsdispersion jener ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht um selektive Absorption handelt.

Campherderivate (Tabelle IV).

Die Absorptionskurve des Oxymethylencamphers verläuft sehr gleichmäßig wie die Kurve des gesättigten Diphenylcamphomethans.

Oxymethylencampher: $C_8H_{14}\begin{cases}C=CH.OH\\ \vdots\\ CO\end{cases}$.

Phenylmethylencampher: $C_8H_{14}\begin{cases}C=CH.C_6H_5\\ \vdots\\ CO\end{cases}$.

Diphenylcamphomethan: $C_8H_{14}\begin{cases}CH.CH\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_5\end{cases}\\ \vdots\\ CO\end{cases}$.

Diphenylmethylencampher: $C_3H_{14}\begin{cases}C=C\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_5\end{cases}\\ \vdots\\ CO\end{cases}$.

Letztere ist, gemäß dem gesättigten Charakter der Verbindung, um etwa 20 $\mu\mu$ nach dem Ultraviolett hin verschoben. Die Kurven des Phenylmethylencamphers (Benzylidencamphers) und des Diphenylmethylencamphers zeigen in ihrem mittleren Teile (von 345—390 $\mu\mu$) bedeutende Einbuchtungen, welche als Ansätze zur selektiven Absorption betrachtet werden können. Es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, daß sich hier zwei Kurven addiert haben, von welchen eine selektiv verläuft. Die Absorptionskurve des Phenylmethylencamphers gleicht insofern der des Diphenylderivates, als sie beide bei kleineren Schichtdicken an der gleichen Stelle beginnen, dann eine längere Strecke flacher verlaufen, um bei höherer Schichtdicke wieder gleichmäßig und steil zu steigen. Beide Körper absorbieren bei großer Konzen-

Digitized by Google

tration bereits im violetten Teile des Spektrums (bei 397 und 427 $\mu\mu$). Von allen von uns bisher untersuchten Substanzen hat der Diphenylmethylencampher, der schwach gelb gefärbt ist, die größte relativ anomale Rotationsdispersion, sie liegt wohl schon an der Grenze der vollkommen anomalen, da die Kurve, welche man beim Auftragen von $[\alpha]$ über ν erhält, eine Linie bildete, die in der Gegend von $\nu_C = 1830$ einen Wendepunkt besitzt.[1]) Würde nun hier das Cottonsche Phänomen zutreffen, so wäre es doch merkwürdig, daß die Kurve des Phenylmethylencamphers ganz analog verläuft, obgleich die Rotationsdispersion dieses Körpers ganz normal ist und nicht im geringsten beeinflußt wird durch die Krümmung der Absorptionskurve und durch ihre Lage nahe am sichtbaren Teile des Spektrums.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß zur Erklärung der relativ anomalen Rotationsdispersion das Cottonsche Phänomen wenigstens bei diesen vier Substanzen nicht herangezogen werden kann.

Benzalcampher. Die Darstellung dieses Körpers geschah nach den Angaben von Haller[2]); die Reinigung wurde dadurch vereinfacht, daß die Verunreinigungen durch Wasserdampf abgetrieben wurden.

Diphenylmethylencampher wurde von Haller und Bauer erhalten[3]), indem sie aus Campher und Natriumamid Natriumcampher bereiteten und darauf Benzophenon einwirken ließen. Wir arbeiteten bequemer nach folgendem Verfahren: Zu einer Lösung von 40 g Campher in 100 g trockenem Toluol setzt man 4 g Natrium, man erwärmt bis zum Schmelzen des Metalles, worauf bald eine starke Reaktion eintritt, das Natrium ist rasch gelöst. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten, gießt das Toluol ab und fügt eine Lösung von 25 g Benzophenon in wenig Toluol dazu, schüttelt kräftig durch und er-

[1]) Diese Annalen **409**, 352, 355 (1915).

[2]) Haller, Compt. rend. **113**, 22 (1891).

[3]) Haller u. Bauer, Compt. rend. **142**, 975 (1906).

Digitized by Google

wärmt 3 Stunden lang auf 120—130°. Unveränderter Campher, Borneol und Toluol werden mit Wasserdampf abgeblasen, der erkaltete Rückstand wird aus heißem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Ausbeute 32 g. Der Schmelzp. ist der von den Entdeckern angegebene: 113,5°. In genau 10 prozentiger Benzollösung ergab bei der Polarisation die Substanz $\alpha_D = + 21{,}67°$, während wir früher für eine mit Natriumamid dargestellte Probe $\alpha_D = + 21{,}77°$ unter gleichen Bedingungen gefunden hatten.[1])

Diphenylcamphomethan

wurde ebenfalls zuerst von Haller und Bauer[2]) dargestellt, und zwar sowohl durch Reduktion des Diphenylmethylencamphers mit Natriumamalgam als durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalcampher. Nach beiden Methoden erhielten sie einen weißen, krystallinischen Körper, dessen Schmelzp. bei 106—107° lag. Die einzelnen dargestellten Proben besaßen verschiedenes Drehungsvermögen und zwar: $\alpha_D = + 62°$, $+ 40° 29'$, $+ 80° 10'$.

Beim Wiederholen dieser Arbeiten erhielten wir nach beiden Verfahren den gleichen, einheitlichen Körper, der aber ganz andere Eigenschaften besaß, als sie von Haller und Bauer mitgeteilt wurden.

5 g Diphenylmethylencampher lösten wir in 50 ccm Alkohol von 85 Proz. und gaben dazu portionenweise unter beständigem Rühren 40 g 4 prozentiges Natriumamalgam, wobei die Temperatur auf 60—70° gehalten wurde. Die Reduktion verläuft sehr glatt und ist nach 3 Stunden beendigt. Die nach dem Erkalten (wenn nötig, setzt man etwas Wasser dazu) auskrystallisierte Substanz ist nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol vollkommen rein. Schöne glänzende Krystalle, anscheinend vierseitige Prismen mit abgeschrägten Ecken, Schmelzp. 135,5—136,5°.

---

[1]) Diese Annalen **409**, 331 (1915).

[2]) Haller u. Bauer, a. a. O. 965.

Digitized by Google

0,1667 g gaben 0,5301 CO_2 und 0,1213 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{36}O$	Gef.
C	86,79	86,72
H	8,15	8,14

Nach dem zweiten Verfahren ließ man unter beständigem Umrühren zu einer Lösung von 40 g Benzalcampher in 300 ccm Äther eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 5 g Magnesium und 32 g Phenylbromid) langsam hinzutropfen. Es war nur eine schwache Reaktion zu beobachten, die Lösung wurde noch 9 bis 10 Stunden zum Sieden erwärmt. Das nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde unter vermindertem Druck destilliert, die unter 12 mm bei 225° übergehende Fraktion krystallisierte man nach dem Erstarren aus heißem Alkohol um. Schmelzp. 135,5—136,5°. Das Gemisch mit dem nach dem ersten Verfahren dargestellten Körper besaß den gleichen Schmelzpunkt. Die Bestimmung der Rotationsdispersion der nach den beiden Methoden gewonnenen Körper zeigt, daß sie beide identisch sind. Zur Polarisation benutzte man genau 10 prozentige Lösungen in Benzol.

I. Diphenylcamphomethan, erhalten durch Reduktion von Diphenylmethylencampher mit Natriumamalgam. $d_4^{20} = 0{,}8954$; rechtsdrehend.

	C	*D*	*E*	*F*	*F—C*	$\frac{F}{C}$	λ_α
α^{20}	1,34	1,78	2,15	3,04			
$[\alpha]^{20}$	15,03	19,87	24,01	33,95	18,92	2,25	600,8

II. Diphenylcamphomethan aus Benzalcampher und Phenylmagnesiumbromid. $d_4^{20} = 0{,}8955$; rechtsdrehend.

	C	*D*	*E*	*F*	*F—C*	$\frac{F}{C}$	λ_α
α^{20}	1,33	1,37	2,09	2,94			
$[\alpha]^{20}$	14,85	19,32	23,34	32,83	17,92	2,21	610,8

Digitized by Google

Worauf die großen Unterschiede zwischen dem Verhalten des von uns und des von Haller und Bauer dargestellten Körpers beruhen, läßt sich vorläufig noch nicht sicher feststellen. Bei der Bildung des Diphenylcamphomethans aus Benzalcampher wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, die neue Verbindung könnte also in verschiedenen Formen auftreten. Während wir in beiden Fällen einheitliche Verbindungen erhielten, gewannen Haller und Bauer Substanzen, die zwar denselben Schmelzpunkt besaßen, aber optisch sich verschieden verhielten.

Haller und Bauer geben für *Diphenylmethylencampher* an: $[\alpha]_D = 287^0$ (in Alkohol)[1]; obgleich wir stets den von diesen Autoren mitgeteilten Schmelzpunkt von 113,5° beobachteten, konnten wir bei allen von uns dargestellten Präparaten niemals diese Drehung feststellen, sondern immer die schon oben angeführte Zahl.

Iselin[2]) fand: $d_4^{20} = 0{,}8932$, p (in Benzol) 10,03.

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α
α_{20}	16,99°	21,77°	25,94°	32,23°		
$[\alpha]_{20}$	189,64	242,99	289,53	359,74	1,89	687,8

Wir beabsichtigen deshalb, die Abkömmlinge des reduzierten Benzalcamphers (Benzylcampher) und des Diphenylcamphomethans einer gründlichen optischen Untersuchung zu unterziehen.

Die spektrographischen Untersuchungen wurden mit einem Quarzspektrographen von Schmidt & Hänsch ausgeführt, der Apparat besaß zwei einfache Quarzlinsen (Brennweite des Collimators: 22,55 cm, des Okulars: 24,10 cm) und ein Cornusches Prisma. Als Lichtquelle diente eine Eisenbogenlampe (220 Volt, 5 Amp.). Die Absorptionsgefäße bestanden aus zwei rechtwinklig drei-

[1]) Zentralbl. **1906**, I, 1827.

[2]) M. Iselin, Über einige Derivate des Methylencamphers, Dissert. Basel 1916.

Digitized by Google

eckigen Prismentrögen aus Quarz mit gleichen Winkeln, bei der Untersuchung jedes Körpers wurden 9 Absorptionsspektra von den Schichtdicken: 2,5, 3,5, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25 mm aufgenommen. Die flüssigen Substanzen wurden unverdünnt gemessen, die festen Körper wurden in Benzol in molekularen Verhältnissen gelöst. Das sorgfältig gereinigte Benzol absorbierte bei 25 mm Schichtdicke nur bis in die Gegend der Wellenlänge 281,3. Bei den gelösten Substanzen waren die Grenzen der Absorption überall sehr scharf, bei den flüssigen Körpern trat zuerst meistens eine Schwächung ein, die allmählich in vollkommene Absorption überging. Hier wurden deshalb zwei Grenzen beobachtet: die der Schwächung und die der vollkommenen Absorption.

X. Optisch aktive Ketone und Diketone;

von *Samuel Wild.*

(Eingelaufen am 6. Oktober 1916.)

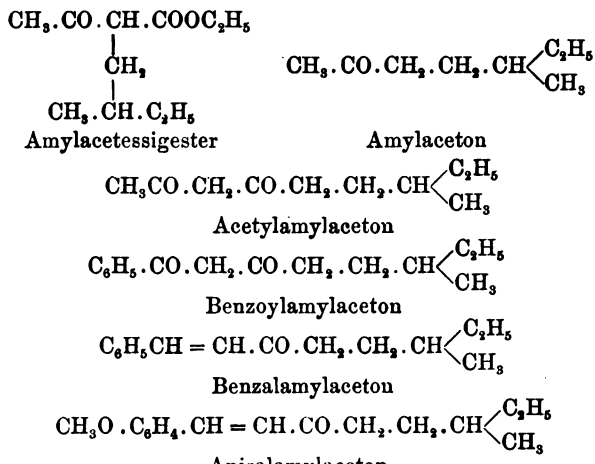
Die Möglichkeit, zahlreiche gesättigte und ungesättigte Abkömmlinge zu erhalten, von großer Brauchbarkeit für das Studium sterischer Einflüsse, bietet sich bei optisch aktiven Ketonen und Aldehyden. Mit solchen Körpern ist noch wenig gearbeitet worden, wir beabsichtigen deshalb, sie in Zukunft zu unseren Untersuchungen heranzuziehen und beginnen mit einer Studie über Derivate des *optisch aktiven Amylacetons.* Der von uns benützte Amylalkohol war, verglichen mit dem ganz optisch reinen von Marckwald[1]) dargestellten Präparate mit $[\alpha]_D^{20} = -5{,}90^0$ 96,6 prozentig, da er die Drehung $[\alpha]_D^{20} - 5{,}70^0$ besaß.[2]) Die von uns erhaltenen Körper sind also nicht vollkommen optisch rein,

[1]) Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 479 (1901); Klages u. Sautter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 651 (1904).

[2]) Der Alkohol wurde seinerzeit von der Firma C. A. F. Kahlbaum dargestellt und in den Handel gebracht.

Digitized by Google

sondern noch Gemische, doch zeigte ihre Untersuchung, besonders die Bestimmung der Rotationsdispersion, daß damit, wenigstens vorläufig, schon genügend Aufschluß erhalten werden konnte über das Verhalten gewisser optisch aktiver Ketone und Diketone. Weitere Arbeiten werden natürlich diese Untersuchungen fortsetzen und erweitern müssen. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden inaktiven Amylderivate dargestellt. Während die flüssigen aktiven und inaktiven Verbindungen sich voneinander im Siedepunkte nicht unterschieden, finden wir bei den Kondensationsprodukten von aromatischen Aldehyden mit Amylaceton große Unterschiede in den Schmelzpunkten, denn die inaktiven Körper schmelzen bedeutend höher als die entsprechenden aktiven. Was die Konstitution der Diketone betrifft, so ist diese durch die Arbeit von Claisen und Erhard[1]) gegeben, die Konstitution der Kondensationsprodukte des Amylacetons mit aromatischen Aldehyden läßt sich nach den Untersuchungen von Harries und Müller[2]) feststellen. Wir haben also, ausgehend vom Amylacetessigester, folgende Körper dargestellt und optisch untersucht:



Amylacetessigester — Amylaceton

$CH_3CO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH\langle^{C_2H_5}_{CH_3}$

Acetylamylaceton

$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH\langle^{C_2H_5}_{CH_3}$

Benzoylamylaceton

$C_6H_5CH=CH.CO.CH_2.CH_2.CH\langle^{C_2H_5}_{CH_3}$

Benzalamylaceton

$CH_3O.C_6H_4.CH=CH.CO.CH_2.CH_2.CH\langle^{C_2H_5}_{CH_3}$

Anisalamylaceton.

[1]) Claisen u. Erhard, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1009 (1889).
[2]) Harries u. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 966 (1902).

Digitized by Google

Alle diese Verbindungen drehen nach rechts, während der optisch aktive Amylalkohol linksdrehend war.

Betrachtet man zunächst in der Tabelle auf Seite 114 die Drehungen $[\alpha]_D$, so sieht man, daß der *Amylacetessigester* die größte Drehung besitzt, der asymmetrische Komplex befindet sich zwischen zwei, das Drehungsvermögen stark beeinflussenden Carbonylen. Wird die eine dieser Gruppen durch Verseifung entfernt, so geht die Drehung beträchtlich zurück. Aber auch *Amylaceton* ist, infolge der Wirkung der einen CO-Gruppe, noch viel stärker optisch aktiv, als der Amylalkohol selbst. Wir erwarteten, daß der Einfluß der beiden Acidylreste, Acetyl und Benzoyl, sich in den Diketonen nur wenig bemerkbar machen würde, denn diese das Drehungsvermögen sonst so stark beeinflussenden Reste stehen zu weit vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entfernt.[1]) Daß diese Erwartung eintraf, zeigt die Tabelle, die beiden *Diketone* drehen nur wenig stärker, als Amylaceton. Etwas stärker ist der Einfluß der Gruppe $C_6H_5.CH=$ im *Benzalamylaceton*; weshalb das *Anisalderivat* schwächer dreht, bedarf noch weiterer Untersuchung. Die verhältnismäßig hohe Drehung des Amylacetessigesters erreicht keine dieser Substanzen.

Während die Zahlen für λ_a, für die „charakteristische Wellenlänge“[2]) für die reinen, ungelösten Körper nicht unwesentlich voneinander abweichen, haben Amylaceton, Acetyl- und Benzoylamylaceton in Benzollösung die gleiche charakteristische Wellenlänge, mithin verlaufen die Kurven der Rotationsdispersion dieser Körper ganz gleich. In diesem Falle verschwinden also in Lösung

---

[1]) Über die große Bedeutung der Entfernung der optisch wirksamen Gruppen vgl. z. B. diese Annalen **369**, 356 (1909); **402**, 149 (1913); **395**, 87 (1912); Transactions of the Faraday Society X. 6. 8 (1914). Man beachte auch die interessanten Befunde von Paal [Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1583 (1916)] über die Drehungen der diarylsubstituierten Sorbite u. Dulcite.

[2]) Diese Annalen **409**, 337 (1915).

Digitized by Google

gewisse konstitutionelle Unserschiede. Da diese Kurven um so flacher verlaufen, je mehr λ_α nach Rot hin verschoben ist, d. h. je größer diese Zahl wird, und umgekehrt, somit also z. B. die Benzalderivate die steilsten Kurven haben, so stimmt das Verhalten vollkommen mit schon früher Gesagtem überein[1]), wonach die Rotations-

	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	λ_α	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Amylacetessigester . .	ohne	+ 13,66°	643,0	2,04
	10% Benzol	+ 14,11	592,3	2,28
Amylaceton	ohne	+ 8,20°	664,2	1,93
	10% Benzol	+ 7,34	581,9	2,32
	10% Alkohol	+ 8,09	609,8	2,18
Acetylamylaceton . .	ohne	+ 9,80°	630,0	2,09
	10% Benzol	+ 8,28	579,7	2,32
Benzoylamylaceton . .	ohne	+ 9,41°	620,0	2,16
	10% Benzol	+ 6,87	580,0	2,35
	10% Alkali	+ 8,93	587,7	2,34
Benzalamylaceton . .	10% Benzol	+ 10,77°	547,9	2,54
Anisalamylaceton . .	10% Benzol	+ 8,62°	547,7	2,79

dispersionskurven um so flacher verlaufen, je gesättigter die Konstitutionsformel eines optisch aktiven Körpers ist. Amylaceton, der am wenigsten ungesättigte Körper, hat die flachste Kurve. In Benzollösung allerdings ist die Kurve der Rotationspersion des Acetessigesterderivates die flacheste. Überhaupt muß hervorgehoben werden, daß wir bei diesen Substanzen zum ersten Male einen beträchtlichen Einfluß des Lösungsmittels auf die Kurve der Rotationsdispersion beobachteten, während das bei den bisher untersuchten Körpern (Menthylestern, Methylencampherderivaten, Myrtenylestern, Kohlenwasserstoffen aus Citronellal) nicht der Fall war.

Da alle hier beschriebenen Körper in Benzollösung,

[1]) Diese Annalen **409**, 338 (1915).

Digitized by Google

auch unter dem Einflusse von Piperidin, ihre Drehung nach längerem Aufbewahren nicht verändern, könnte angenommen werden, daß sie alle Enolformen vorstellen. Amylacetessigester, dessen alkoholische Lösung durch Ferrichlorid in einer Sekunde etwa tief blauviolett gefärbt wird, nimmt in eiskalter alkoholischer Lösung nur sehr wenig Brom auf, die gelbe Farbe der Lösung bleibt lange bestehen. Eine quantitative Bestimmung nach K. H. Meyer wurde noch nicht ausgeführt.

Um Vergleichswerte zu erhalten, wurde auch die Rotationsdispersion des *Acetessigsäure-menthylesters* bestimmt, im überschmolzenen Zustande ohne Lösungsmittel und in Benzollösung. λ_α mit 679 $\mu\mu$ weicht von dem für Menthylester erhaltenen Mittel: 684 unwesentlich ab, die Kurve für die Benzollösung ist etwas flacher, auch hier läßt sich also ein Einfluß des Lösungsmittels feststellen.

Durch Einwirkung von *Phenylmethylbrommethan* auf Natriumacetessigsäurementhylester erhielten wir den Körper:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.CH_3 \\ | \\ CH_3.CO.CH.COOC_{10}H_{19} \end{array}$$

von einer auffallend hohen Drehung: $[\alpha]_D^{20} - 108{,}16^0$. Beinahe dieselbe hohe Drehung wurde seinerzeit von Lenzinger[1]) für den *Benzylacetessigsäurementhylester* gefunden, $[\alpha]_D^{20} - 106{,}97^0$. Von den dort zur Deutung dieser Tatsache herangezogenen Erklärungen[2]) geben wir jetzt auch für diesen neuen Fall derjenigen den Vorzug, nach welcher eine sterische Spaltung unter dem Einflusse des Menthols stattfand, da das α-Kohlenstoffatom der Acetessigsäure asymmetrisch wurde, eine linksdrehende Acetessigsäure kombinierte sich mit dem links-Menthol und bedingte dadurch die kräftige Drehung[3]). Nach der

[1]) Diese Annalen **395**, 93 (1912).

[2]) a. a. O. 130.

[3]) Eine Zusammenstellung der von uns schon mit Menthol durchgeführten Spaltungen in diesen Annalen **395**, 122 (1912).

Digitized by Google

Abspaltung der Gruppe: $-COO.C_{10}H_{19}$ durch Verseifung hätte ein optisch aktives *Phenylmethylmethanaceton* entstehen können,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_3 \\ CH_3.CO.CH_2 \end{matrix},$$

da die Phenylmethylmethangruppe ebenfalls ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. Leider gelang es nicht, dies Keton optisch aktiv zu erhalten, es mag das wohl darauf zurückzuführen sein, daß diese Menthylester außerordentlich schwer verseift werden, so daß bei dem langen Kochen mit konz. Kalilauge vermutlich vollkommene Racemisierung eintrat, die Ausbeute war überdies eine sehr schlechte.

Die charakteristische Wellenlänge dieses Esters (in Benzollösung) von $\lambda_\alpha = 635{,}2$ ist um rund 50 $\mu\mu$ nach Blau hin verschoben im Vergleiche mit dem Mittel λ_α für Menthylester = 684, die Kurve der Rotationsdispersion der neuen Verbindung verläuft also viel steiler.[1])

Amylbromid, optisch aktiv.

Während der Amylalkohol selbst nach links dreht, besaßen alle im folgenden beschriebenen Derivate, mit Ausnahme des Amylacetessigsäurementhylesters, eine Rechtsdrehung. Zu 17,6 g Amylalkohol läßt man langsam unter Kühlung 27,1 g Phosphortribromid zutropfen (im Verhältnis von 2 Mol. Alkohol zu 1 Mol. Bromid), erwärmt nachher noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, gießt nach dem Erkalten in Wasser, äthert aus, wäscht mit Natriumbicarbonat und trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat. Bei der Destillation geht das Bromid unter gewöhnlichem Drucke von 117—120° über. Das *Jodid,* mit Jod und Phosphor erhalten, siedet bei 147°.

---

[1]) Die Feststellung der Rotationsdispersion der optisch aktiven Ketonsäureester erweist sich jetzt als nötig.

Digitized by Google

Aktiver Amylacetessigsäureäthylester.

Zu der abgekühlten Lösung von 2,3 g Natrium in 35 ccm Alkohol gibt man 18 g Acetessigester und tropfenweise darauf 15 g Amylbromid. Reaktion tritt sogleich ein, einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt diese. Da beim Abdestillieren des Alkohols mit Fraktionieraufsatz größere Mengen des Esters mit übergehen, gießt man in das 20fache Volumen Wasser und äthert aus. Die Verbindung siedet unter 10 mm Druck bei 112°. Farbloses Öl von schwachem Geruche nach Acetessigester. Ferrichlorid färbt eine Lösung in Alkohol in etwa 1 Sekunde tief blauviolett. Rechtsdrehend.

0,4152 g gaben 1,0037 CO_2 und 0,3753 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{20}O_3$	Gef.
C	66,00	65,92
H	10,00	10,11

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
	5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 0{,}9513$.						
α_{20}	5,05	6,50	7,72	10,33			
$[\alpha]_{20}$	10,62	13,66	16,23	21,72	2,04	11,10	643,0
$[M]$	21,24	27,32	32,46	43,44			
	Lösung: Benzol. 10 cm-Rohr. $p = 10{,}0$. $d_4^{20} = 0{,}8895$.						
α_{20}	0,92	1,25	1,48	2,10			
$[\alpha]_{20}$	10,38	14,11	16,71	23,71	2,28	13,33	592,3
$[M]$	20,76	28,22	33,42	47,42			

Die Lösung in Benzol wurde mit 4 Tropfen Piperidin versetzt stehen gelassen und öfters beobachtet, nach 96 Stunden hatte sich die Drehung noch nicht verändert.

Der zum Vergleich dargestellte *inaktive Amylacetessigester* hat denselben Siedepunkt wie der aktive.

Aktives Amylaceton.

20 g Amylacetessigester wurden kurze Zeit mit einer 12prozentigen methylalkoholischen Kalilauge erwärmt, sodann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und über Magnesiumsulfat getrocknet. In einer Aus-

Digitized by Google

beute von 90 Proz. der Theorie wurde das Keton erhalten; farbloses, leichtbewegliches, durchdringend nach Amylacetat riechendes Öl, es siedet unter 11 mm bei 70°. Gibt nur langsam und in schlechter Ausbeute eine Bisulfitverbindung. Die Lösung in Alkohol wird durch Ferrichlorid zuerst gelb gefärbt, die Farbe geht langsam in schmutziges Hellbraun über, mit violettem Reflex. Rechtsdrehend.

0,0882 g gaben 0,2422 CO_2 und 0,1002 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
C	75,00	74,89
H	12,50	12,71

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_a
	5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 0{,}8295$.						
α^{20}	2,66	3,40	3,95	5,15			
$[\alpha]_{20}$	6,41	8,20	9,52	12,42	1,93	6,01	664,2
$[M]$	8,20	10,49	12,18	15,89			
	Lösung: Benzol. 10 cm-Rohr. $p = 10{,}0$. $d_4^{20} = 0{,}8725$.						
α^{20}	0,47	0,64	0,74	1,09			
$[\alpha]_{20}$	5,39	7,34	8,48	12,49	2,32	7,00	581,9
$[M]$	6,90	9,39	10,85	15,99			
	Lösung: Alkohol. 10 cm-Rohr. $p = 10{,}0$. $d_4^{20} = 0{,}8036$.						
α^{20}	0,50	0,65	0,77	1,09			
$[\alpha]_{20}$	6,22	8,09	9,58	13,57	2,18	7,34	609,8
$[M]$	7,96	10,35	12,26	17,37			

Weder die Benzol- noch die alkoholische Lösung zeigen nach dem Zusatze von Piperidin eine Veränderung der Drehung.

Benzalamylaceton, aktives.

Äquivalente Mengen Amylaceton und Benzalaldehyd wurden in Alkohol gelöst, mit 25prozentiger Natronlauge bis zur Trübung versetzt und 1 Stunde kräftig geschüttelt. Nach längerem Stehen schieden sich kompakte Krystalle ab, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildete das Kondensationsprodukt: weiße, silberglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 138°, leicht

Digitized by Google

löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln Rechtsdrehend.

0,1729 g gaben 0,5274 CO_2 und 0,1424 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O$	Gef.
C	83,33	83,19
H	9,35	9,21

Lösung: Benzol. 10 cm-Rohr. $p = 10{,}0$. $d_4^{20} = 0{,}8915$.

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
α^{20}	0,70	0,96	1,09	1,78			
$[\alpha]_{20}$	7,85	10,77	12,23	19,97	2,54	8,11	547,9
$[M]$	16,96	23,26	26,41	43,13			

Das *inaktive* Benzalamylaceton, auf dieselbe Weise dargestellt, besitzt bei sonst gleichem Aussehen den viel höheren Schmelzpunkt von 173°.

Anisalamylaceton, aktives.

Diese Verbindung konnte genau auf dieselbe Weise erhalten werden, wie das Benzalderivat. Bildet, aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert, große, weiße, perlmutterglänzende Schuppen vom Schmelzp. 55°, rechtsdrehend, die *inaktive* Verbindung schmilzt bei 93°.

0,2186 g gaben 0,6241 CO_2 und 0,1755 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}O_2$	Gef.
C	78,05	77,88
H	8,92	8,98

Lösung: Benzol. 10 cm-Rohr. $p = 10{,}0$. $d_4^{20} = 0{,}8934$.

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
α^{20}	0,53	0,77	0,94	1,48			
$[\alpha]_{20}$	5,93	8,62	10,52	16,57	2,79	10,63	547,7
$[M]$	14,59	21,21	25,88	40,76			

Acetylamylaceton, aktives.

2,3 g unter Toluol fein gekörntes Natrium werden mit 30 g Essigsäureäthylester übergossen, der vorher auf −15° abgekühlt worden war. Man läßt 18 g Amylaceton

Digitized by Google

zutropfen, und läßt das Gemisch zuerst gut verschlossen einige Stunden bei 0° (unter häufigem Umschütteln), dann noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. (Der Überschuß von Essigester dient als Lösungsmittel, Äther setzt die Ausbeute herab.) Der Brei des Natriumsalzes wird nach dem Absaugen in wenig Eiswasser gelöst, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einer noch warmen gesättigten Lösung von Kupferacetat versetzt. Das zunächst blauschwarz ausfallende Kupfersalz bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol blaßgrüne, kurze Nadeln. Man zersetzt es durch Schütteln mit kalter, verdünnter Schwefelsäure und nimmt das Diketon in Äther auf.

Das Acetylamylaceton ist ein schwach gelb gefärbtes dickliches Öl von eigentümlichem Geruche, unter 10 mm Druck siedet es bei 103°. In alkoholischer Lösung erzeugt Ferrichlorid sofort eine blutrote Färbung. Trotz mehrfachem Umkrystallisieren des Kupfersalzes mit Tierkohle gelang es uns nicht, das Diketon ganz farblos zu erhalten. Die Verbindung ist rechtsdrehend.

0,2542 g gaben 0,6563 CO_2 und 0,2440 g H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef.
C	70,62	70,42
H	10,68	10,71

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
	5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 0{,}9202$.						
α^{20}	3,47	4,51	5,36	7,26			
$[\alpha]_{20}$	7,54	9,80	11,65	15,78	2,09	8,24	630,0
$[M]$	12,81	16,66	19,80	26,73			
	Lösung: Benzol. 10 cm-Rohr. $d_4^{20} = 0{,}8822$. $p = 10{,}00$.						
α^{20}	0,54	0,73	0,84	1,25			
$[\alpha]_{20}$	6,12	8,28	9,52	14,17	2,32	8,05	579,7
$[M]$	10,40	14,08	16,22	24,09			

Die Drehung der Benzollösung erlitt nach achttägigem Stehen mit Piperidin keine Änderung.

Digitized by Google

Benzoylamylaceton, aktives.

Die Kondensation von Benzoesäureester mit Amylaceton bei Gegenwart von Natrium- oder Kaliumäthylat, Natrium oder Kalium gibt sehr mangelhafte Ausbeuten, viel besser verläuft die Synthese unter Verwendung des zuerst von Claisen für die Darstellung von Benzoylaceton benützten Natiumamides.[1])

In einen Erlenmeyerkolben, dessen doppeltdurchbohrter Verschlußkorken mit Tropftrichter und Natronkalkrohr versehen ist, bringt man 2 Mol. pulverisiertes frisch dargestelltes Natriumamid, übergießt mit absolutem Äther, stellt in ein Eis-Kochsalzgemisch und läßt unter gutem Schütteln das Gemisch von 1 Mol. Amylaceton und frisch destilliertem Benzoesäureester zutropfen.[2]) Die Entwicklung von Ammoniak beginnt sogleich. Man läßt zuerst einige Stunden bei 0°, dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, löst den Brei des Natriumsalzes in Eiswasser und trennt vom Äther. Die Trennung von stets vorhandenen, mehr oder weniger großen Mengen Benzoesäure kann leicht erreicht werden, wenn man die wäßrige Lösung mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und dann das Diketon mit Kohlensäure ausfällt. Aus dem abgehobenen Äther kann man durch Ausschütteln mit Natronlauge noch ziemlich viel von dem Körper gewinnen. Das Diketon wurde in Äther aufgenommen, dann der Äther verjagt, das Rohprodukt durch Behandeln mit warmer, gesättigter Kupferacetatlösung in das Kupfersalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Blaßgrüne, lange Nadeln. Das Benzoylamylaceton siedet unter 10 mm Druck bei 180°; auf diese Weise gereinigt, ist es ein hellgelbes Öl von angenehmem, aromatischen Geruche. Ferrichlorid erzeugt in alkoholi-

---

[1]) Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 695 (1905).

[2]) Claisen trägt Natriumamid in die Ätherlösung ein, dieses Verfahren führte hier nicht zum Ziele.

Digitized by Google

scher Lösung sofort eine blutrote Färbung. Um die Substanz wenn möglich farblos zu erhalten, unterwarfen wir sie einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum der Gaedepumpe. Bei einem Drucke von etwa $^1/_{10}$ mm ging der Körper bei 106—107° über, nach zweimaliger Destillation war er schwach grünlich-gelb gefärbt. Rechtsdrehend.

0,1984 g gaben 0,5645 CO_2 und 0,1550 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_2$	Gef.
C	77,64	77,60
H	8,63	8,74

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
	5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 1{,}005$.						
α^{20}	3,66	4,73	5,70	7,90			
$[\alpha]_{20}$	7,28	9,41	11,34	15,72	2,16	8,44	620,0
$[M]$	16,89	21,83	26,37	36,47			
	Lösung: Benzol. 10 cm-Rohr. $p = 10{,}0$. $d_4^{20} = 0{,}8881$.						
α^{20}	0,45	0,61	0,72	1,06			
$[\alpha]_{20}$	5,06	6,87	8,11	11,94	2,35	6,87	580,0
$[M]$	11,75	15,94	18,81	27,69			
	Lösung: 10 proz. Natronlauge. 10 cm-Rohr. $p = 10{,}0$. $d_4^{20} = 0{,}9633$						
α^{20}	0,62	0,86	1,02	1,45			
$[\alpha]_{20}$	6,44	8,93	10,59	15,05	2,34	8,61	587,7
$[M]_{20}$	14,93	20,71	24,57	34,92			

Claisen führt die auch von ihm beobachtete gelbe Farbe des Benzoylacetons auf die Verwendung von Natriumamid zurück.

Die Benzollösung zeigte nach 9 tägigem Stehen keine Änderung der Drehung.

Inaktives Acetyl- und Benzoylamylaceton besitzen den gleichen Siedepunkt wie die aktiven Formen.

Acetessigsäurementhylester.

Der Ester wurde einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unter vermindertem Drucke unter-

Digitized by Google

worfen; die zur Polarisation benützte Substanz siedete unter $10^1/_4$ mm Druck bei 149,3—149,5°. Die Rotationsdispersion dieses Körpers ist bisher noch nicht bestimmt worden. Linksdrehend.

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
	5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 0{,}9866$.						
α_{20}	27,09	34,14	40,44	52,46			
$[\alpha]_{20}$	54,92	69,21	81,98	106,35	1,93	51,43	678,9
$[M]$	131,79	166,09	196,77	255,23			
	Lösung: Benzol. $p = 10{,}0$. $d_4^{20} = 0{,}8886$.						
α_{20}	4,95	6,16	7,30	9,40			
$[\alpha]_{20}$	55,71	69,32	82,15	105,78	1,90	50,07	698,7
$[M]$	133,69	166,38	197,18	253,89			

Phenylmethylmethan-acetessigsäure-menthylester.

Zu einer abgekühlten Lösung von 2,3 g Natrium und 24 g Acetessigsäurementhylester in 35 ccm Alkohol ließ man 18,5 g Phenylmethylbrommethan in kleinen Portionen hinzutropfen, die sofort einsetzende Reaktion wurde durch 2 stündiges Erwärmen beendigt. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Alkohols wurde der neue Ester wie üblich gewonnen. Nach mehrmaliger Destillation unter vermindertem Druck ging der Körper sehr konstant bei 217° unter 11 mm Druck als farbloses, dickflüssiges Öl über, es erstarrte bald vollständig zu Drusen von feinen Nadeln. Nach dem Umkrystallisieren erhielten wir den Ester als eine Masse dicht verfilzter, kurzer und sehr dünner weißer Nadeln, schwach nach Menthol riechend, vom Schmelzp. 98°.

0,1804 g gaben 0,5081 CO_2 und 0,1515 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}O_3$	Gef.
C	76,76	76,81
H	9,32	9,39

Der Körper ist *linksdrehend.*

Digitized by Google

Lösung: Benzol. 10 cm-Rohr. $p = 10{,}0$. $d^{20}_4 = 0{,}8866$.

	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
α^{20}	7,47	9,59	11,64	15,76			
$[\alpha]_{20}$	84,25	108,16	131,28	177,75	2,11	93,50	635,2
$[M]$	294,86	378,57	459,5	622,1			

Nach dem gleichen Verfahren stellten wir auch den *Phenylmethylmethan-acetessigsäure-äthylester* dar; er bildet ein dickliches, nicht erstarrendes Öl vom Siedep. 154° (unter 11 mm).

Phenylmethylmethanaceton $C_6H_5—CH(CH_3)—CH_2—CO—CH_3$.

Erfahrungsgemäß lassen sich die Menthylester oft nur sehr schwierig verseifen, so mußten auch in diesem Falle 20 g des Esters mit 140 ccm einer 45 prozentigen methylalkoholischen Kalilauge gekocht werden, dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Bei der Destillation des Rohproduktes unter 11 mm Druck ging zuerst von 102—105° Menthol über, dann kam von 108 bis 116° die Hauptfraktion, zurück blieb etwas hellgelbes Harz. Um das Keton von den letzten Spuren Menthol zu befreien, wurde es mit konzentrierter Bisulfitlösung geschüttelt, die rasch fest werdende Verbindung wurde nach dem Absaugen ausgiebig mit Äther gewaschen. Das reine Keton ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von eigentümlichem Geruch, der Siedepunkt unter 11 mm Druck liegt bei 109—110°.

0,1806 g gaben 0,5371 CO_2 und 0,1356 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O$	Gef.
C	81,51	81,11
H	8,61	8,48

Die polarimetrische Untersuchung ergab bloß eine minimale Linksdrehung.

Digitized by Google

Amylacetessigsäure-menthylester.

Der aus Natriumacetessigsäurementhylester und *aktivem* Amylbromid dargestellte Körper bildet ein dickflüssiges Öl vom Siedep. 185° unter 10 mm, er wurde im Eis-Kochsalzgemische nicht fest. *Linksdrehend.*

5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 0{,}9723$.

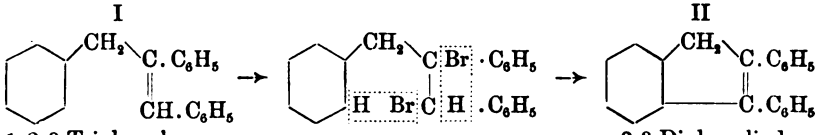
	C	*D*	*E*	*F*	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_α
α^{20}	15,75	19,68	23,17	29,66			
$[\alpha]_{20}$	32,40	40,48	47,66	61,01	1,88	28,61	698,8
$[M]$	100,44	125,48	147,75	189,13			

Über 1,2- und 2,3-Diphenylinden;

von *Paul Ruggli.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

Vor einiger Zeit teilte A. Orechoff[1]) mit, daß aus 1,2,3-Triphenylpropen (Formel I) durch Addition von zwei Atomen Brom und Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoffs ein Diphenylinden vom Schmelzp. 177 bis 178° entsteht, welches er auf Grund der folgenden Formulierung als 2,3-Diphenylinden (Formel II) ansprach:



1,2,3-Triphenylpropen — 2,3-Diphenylinden.

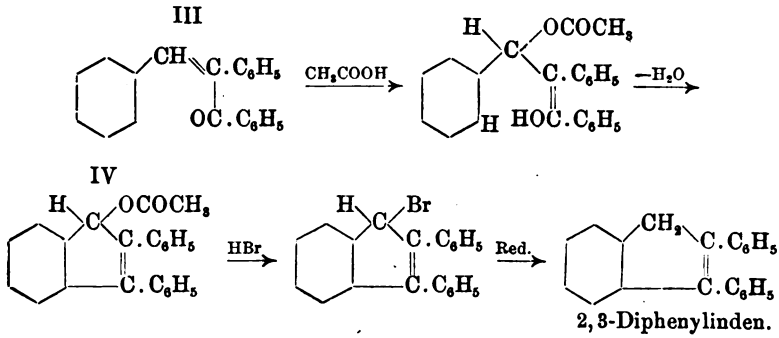
Dabei ist es dem Autor anscheinend entgangen, daß J. Thiele und P. Ruggli[2]) bereits anderthalb Jahre zu-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 89 (1914).

[2]) Diese Annalen **393**, 61 (1912).

Digitized by Google

vor das 2,3-Diphenylinden (β,γ-Diphenylinden) dargestellt und als eine Substanz vom Schmelzp. 108° beschrieben hatten. Sie erhielten es durch innere Kondensation von Benzaldesoxybenzoin (Formel III) mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, worauf in dem entstehenden 2,3-Diphenylindenolacetat (Formel IV) die Acetoxylgruppe durch Brom und weiterhin durch Wasserstoff ersetzt wurde, in folgender Weise:

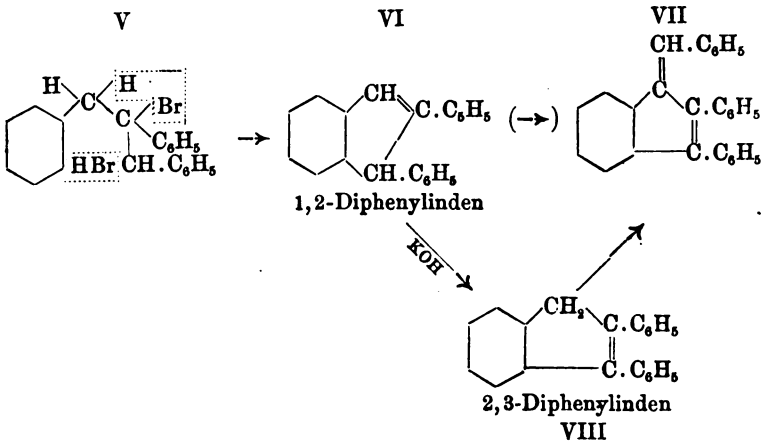


2,3-Diphenylinden.

Da bei der großen Verschiedenheit der Schmelzp. (177 bzw. 108°) eine Identität ausgeschlossen war, habe ich es unternommen, diese Differenz aufzuklären, und gefunden, daß das Präparat von Thiele und Ruggli *in der Tat das 2,3-Diphenylinden darstellt, während die Verbindung von* Orechoff *als das mit jenem isomere 1,2-Diphenylinden* (Formel VI) *anzusehen ist.*

Zunächst ergab eine Nachprüfung der beiderseitigen experimentellen Angaben deren Richtigkeit. Die beiden Diphenylindene sind wesentlich verschieden; die Mischprobe schmilzt schon bei 100°, zeigt also Depression. Es wurde daher geprüft, ob eine der beiden Reaktionsfolgen eine andere theoretische Deutung zuläßt. In der Tat ist bei der von Orechoff benutzten zweimaligen Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid des Triphenylpropens auch folgender Reaktionsverlauf (Formel V bis VI) unter Bildung von 1,2-Diphenylinden möglich:

Digitized by Google



Diese Möglichkeit ist von dem Autor wohl deshalb nicht in Betracht gezogen worden, weil das 1,2-Diphenylinden kein Methylen enthält, also *nicht direkt* kondensierbar sein kann; er erhielt aber aus seinem Präparat eine Benzalverbindung, welcher ohne Zweifel die Formel VII zukommt, da sie noch auf andere eindeutige Weise (aus 1,2,3,4-Tetraphenylbutadiendibromid) [1]) erhältlich und durch ihre Oxydation zu Diphenylindon sichergestellt ist.

Zum Vergleich brachte ich daher das seinerzeit von mir dargestellte niedriger schmelzende 2,3-Diphenylinden (Schmelzp. 108°) mit Benzaldehyd und ein paar Tropfen Kalilauge unter analogen Bedingungen in Reaktion und erhielt eine gelbe Benzalverbindung, die sich durch den Schmelzp. 184° und die Mischprobe als identisch mit Orechoffs Benzaldiphenylinden erwies. *Beide Diphenylindene geben also die gleiche Benzalverbindung.* (VII.)

Polymorphie liegt nicht vor; wenigstens konnten die Lösungen oder Schmelzen der beiden Diphenylindene durch Impfen ohne weiteren Zusatz nicht ineinander übergeführt werden. Es blieb also für die bei 177° schmelzende Substanz Orechoffs nur die Auffassung als 1,2-Diphenylverbindung (Formel VI) übrig. Wenn dieses zutraf,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 90 (1914).

Digitized by Google

mußte aber bei der Bildung der Benzalverbindung in Gegenwart von verdünntem Kali zunächst unter Wanderung der Doppelbindung und eines Wasserstoffatoms *eine Umlagerung in das direkt kondensierbare 2,3-Diphenylinden stattgefunden haben* (VI → VIII); *in der Tat gelang es leicht, das nach* Orechoff *erhaltene Diphenylinden* (Schmelzp. 177°) *durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge rasch und glatt in das niedriger schmelzende, leichter lösliche 2,3-Diphenylinden von* Thiele *und* Ruggli *überzuführen.* Dasselbe wird sofort mit dem richtigen Schmelzp. 108° erhalten.

Vielleicht wird auch durch konz. Schwefelsäure eine Umlagerung bewirkt; wenigstens gibt das 2,3-Diphenylinden mit konz. Schwefelsäure schon beim Schütteln in der Kälte alsbald Grünfärbung, 1,2-Diphenylinden erst beim Erwärmen, in der Kälte erst nach eintägigem Stehen eine minimale Färbung.

Thiele und Bühner[1]) haben seinerzeit angenommen, daß die Doppelbindung im Inden oszillieren kann. Wie J. Thiele und seine Schüler[2]) sowie Ch. Courtot[3]) inzwischen gezeigt haben, braucht dieses indessen nicht immer der Fall zu sein. Das vorliegende Beispiel der Diphenylindene bestätigt die Existenzmöglichkeit der isomeren Formen.

Experimentelles.

1,2,3-Triphenylpropen.[4])

Da die Wasserabspaltung aus Phenyldibenzylcarbinol mit konz. Schwefelsäure nicht immer glatt verlief, wurde sie auf folgende Weise ausgeführt: 8 g Carbinol werden in 8 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 Tropfen

[1]) Diese Annalen **347**, 256 (1906).

[2]) Vgl. z. B. E. Merck, Dissertation Straßburg 1912; F. Bulle, Dissertation 1912, sowie noch ungedruckte Dissertationen von W. Bernthsen und H. M. Wüest.

[3]) Compt. rend. 160, 523 (1915). Zentralbl. **1915, II.** 407.

[4]) Vgl Orechoff, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 94 (1914).

Digitized by Google

Über die Natur der ringförmigen[1]) Chinonimidfarbstoffe;

von *F. Kehrmann.*

(Eingelaufen am 1. September 1916.)

Mit Rücksicht auf in neuerer Zeit veröffentlichte Bemerkungen von Fachgenossen, welche die Frage nach der Konstitution gewisser Chinonimidfarbstoffe betreffen, wird es notwendig, in eine Diskussion der bisherigen Resultate einzutreten.

Jeder, der Gelegenheit hatte oder hat, sich mit der genannten Klasse von Körpern, sei es als Forscher oder auch als Lehrer, zu beschäftigen, wird zugeben, daß eine Behandlung derselben nach bestimmten einheitlichen Gesichtspunkten dringend wünschenswert geworden ist.

Mit mehr Berechtigung als auf manchen anderen Gebieten der experimentellen organischen Forschung kann man hier in Anlehnung an ein bekanntes Zitat sagen, „Durch der Parteien Haß und Gunst verwirrt, schwankt ihr Charakterbild in den Berichten und Lehrbüchern."

Wenn man von den Fragen der gewöhnlichen Strukturchemie, beispielsweise derjenigen nach dem Ort der Amidogruppen im Phenosafranin und ähnlichem absieht, da hier zurzeit wohl keine Abweichungen in den Ansichten mehr bestehen, so ist zu erkennen, daß der Gegensatz orthochinoid-parachinoid das Leitmotiv der meisten Erörterungen bildet. Die Entwicklung hat aber bewiesen, daß es sich hier in Wirklichkeit um ein Desmotropieproblem handelt.

Mit Bezug hierauf sollen der Reihe nach die Hauptgruppen der Körperklasse an der Hand der Geschichte ihrer Erforschung besprochen werden und zwar wie folgt:

[1]) Die Chinonimidfarbstoffe mit offener Kette, wie die Indamine, Di- und Triphenylmethanfarbstoffe sollen hier *nicht* behandelt werden.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

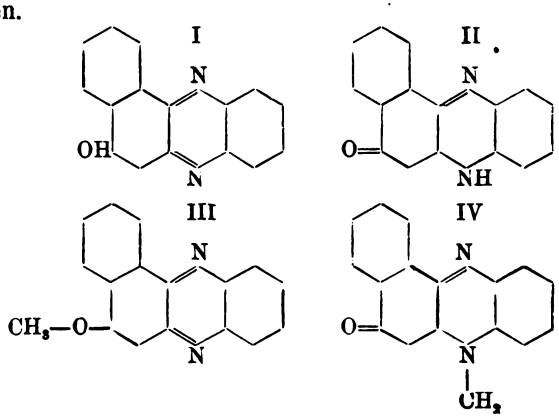
I. Azoniumverbindungen (Azine, Safranine, Induline).
II. Azthioniumverbindungen (Thioninfarbstoffe).
III. Azoxoniumverbindungen (Azoxinfarbstoffe).
IV. Carboxonium- und Carbothioniumverbindungen (Pyronine, Rosamine, Thiopyronine, Cyanpyronine, Cyanacridine).
V. Acridoniumverbindungen.

Im Verlauf dieser Erörterungen ist Gelegenheit gegeben, die verschiedenen Ansichten gegeneinander abzuwägen.

I. Kapitel. Azoniumverbindungen.

a) Azine.

Die erste sichere Beobachtung[1]) über Desmotropie eines Oxyazins (Eurhodols) stammt aus dem Jahre 1891 und betrifft das 6-Oxynaphtophenazin (Form. I). Die Frage, ob gewisse Oxy- und Amidoazine (Eurhodine) als „tautomer" zu betrachten seien, war von den genannten Autoren[2]), sowie ferner von Fischer und Hepp[3]) und von Nietzki und Hasterlick[4]) schon vorher diskutiert worden.



[1]) Kehrmann und Messinger, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2167 (1891).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2446 (1890); 24, 584 (1891).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2788 (1890).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1387 (1891).

Digitized by Google

Wird dieses Oxyazin als Na-Salz mit Jodmethyl behandelt, so erhält man die beiden Methylderivate (Form. III und IV). Kehrmann und Messinger, welche diese Beobachtung machten, schlossen daraus auf „Tautomerie" des 6-Oxynaphthophenazins im Sinne der Formeln I und II: I Orthochinoid und II Parachinoid. Der Fall erschien als ein Spezialfall der Desmotropie, welche sehr allgemein zwischen den 2-Oxy- oder -Aminoderivaten des α-Naphthochinons und den analogen 4-Derivaten des β-Naphthochinons auftritt und schon damals von verschiedenen Forschern, wie Th. Zincke[1]) und anderen erkannt worden war. Es ist klar, daß eine derartige Desmotropie nur bei solchen Oxy- bzw. Aminoazinen auftreten kann, bei welchen eine wechselseitige Umlagerung der ortho- und parachinoiden Formen möglich ist.

Daß diese schon ziemlich alte Beobachtung im Laufe der Zeit für die Beurteilung der Konstitution nicht nur der einfachen Azine, sondern auch der komplizierteren Farbstoffe aus der Klasse der Safranine und Induline eine immer steigende Bedeutung gewonnen hat, dieses im einzelnen nachzuweisen, soll der Zweck der folgenden Zeilen sein, wobei die geschichtliche Entwicklung als Leitfaden dienen wird.

b) Azoniumverbindungen.

Otto Fischer und Eduard Hepp hatten in einer Reihe wertvoller grundlegender Arbeiten die Konstitution der seit längerer Zeit bekannten Induline der Aminoazobenzolschmelze weitgehend aufgeklärt.

Sie waren zu dem Resultat gelangt, daß die Induline parachinoide Azinderivate seien, und in direkter genetischer Beziehung zu den Anilidoderivaten der Chinone, insbesondere dem Azophenin (Form. V) und dem Anilidonaphthochinonanil (Form. VI) ständen.

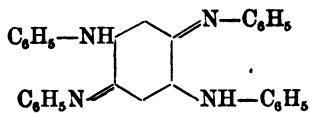
Das einfachste Indulin der Benzolreihe entsprach

[1]) Z. B. Th. Zincke und Thelen, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2202 oben (1888), vgl. auch diese Annalen 290, 287 (1896).

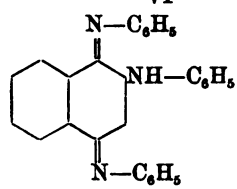
Digitized by Google

nach ihrer Auffassung der Form. VII, das Rosindulin der Form. VIII.

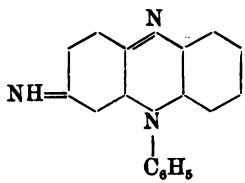
V



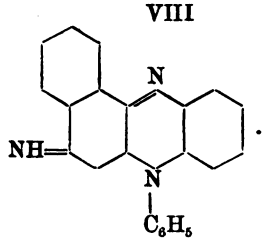
VI



VII

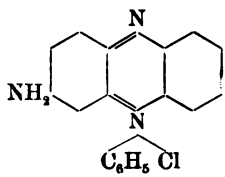


VIII

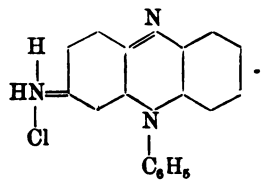


Zu dem Aposafraninchlorid (Form. IX), dem einfachsten damals bekannten Farbstoff der Safraninreihe, welches sie nach dem Vorgange von O. N. Witt, Bernthsen und Nietzki als ein Amidoderivat des damals noch unbekannten Phenylphenazoniums ansehen, stand das Chlorhydrat des sogenannten Benzolindulins (Form. X) im Verhältnis der Isomerie.

IX



X



Orthochinoid — Parachinoid

Den Schlußstein zu ihrer Beweisführung erblickten diese Forscher in der (wie sich später ergab, irrtümlichen) Beobachtung[1]), daß Aposafraninchlorid durch Behandeln mit Anilin in der Wärme isomerisiert werde und in Benzolindulinchlorhydrat übergehe (siehe vorstehende Formelbilder). Ich selbst war auf Grund von

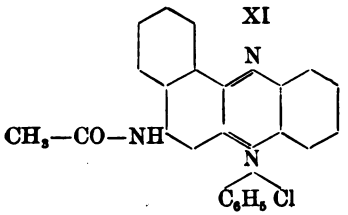
[1]) Diese Annalen 286, 187 (1885).

Digitized by Google

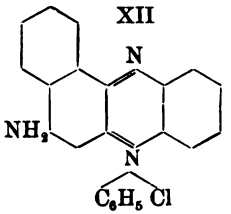
Versuchen zu einer etwas abweichenden Auffassung der Beziehungen beider Körperklassen gelangt.

Auf der Beobachtung[1]) fußend, daß 4-Acetamino-1,2-naphthochinon sich mit Phenyl-o-phenylendiamin zu einem Azoniumchlorid kondensiert, welchem nur die Form. XI zukommen konnte, und daß dieses Chlorid durch verseifende Abspaltung des Acetyls in Rosindulinchlorhydrat übergeht, hatte ich geschlossen, daß die Rosindulin*salze* Azoniumverbindungen seien und mit den Safraninen zusammengehörten (Form. XII), während der sauerstofffreien *Base* dieses Körpers die von Fischer und Hepp vorgeschlagene parachinoide Form (Form. VIII) zukomme.

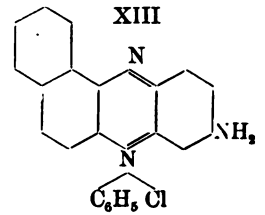
XI



XII



XIII



Ich nahm an, daß der Übergang von Base zu Salz des Rosindulins und der Induline überhaupt allgemein mit einer Verwandlung der parachinoiden in die orthochinoide Form verknüpft sein müsse.[2])

War meine Ansicht begründet, so erschien in erster Linie die Beobachtung von Fischer und Hepp der Existenz eines mit Aposafraninchlorid isomeren Benzolindulinchlorhydrats recht auffallend, da vielmehr beide Körper identisch sein sollten, und zweitens sollte man durch Entamidierung der Safranine und Rosinduline zu Azoniumsalzen gelangen können. Allerdings war Nietzki die Entfernung der im Aposafranin angenommenen Amidogruppe nicht gelungen.

Gemeinsam mit Tichwinski und Fühner fand ich bald nachher[3]), daß die Beobachtung der Isomerisierung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3349 (1894).

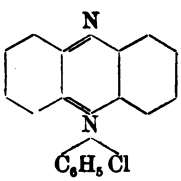
[2]) Wie sich später zeigte, war dieser Schluß zwar richtig, aber in dieser Form zu weit gehend.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1709 (1895).

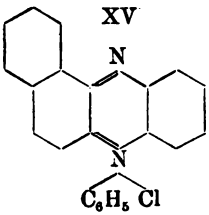
Digitized by Google

des Aposafraninchlorids zu Benzolindulinchlorhydrat irrtümlich war, indem das vermeintliche Benzolindulin als Anilinoaposafranin erkannt wurde, und ferner gelang gemeinsam mit W. Schaposchnikoff[1]) die Darstellung des Phenazoniumchlorids (Form. XIV) durch Entazotierung des Aposafranins in stark saurer Lösung. Auch aus dem Rosindulin und Isorosindulin (Form. XIII), welches letztere dem Aposafranin noch ähnlicher ist wie Rosindulin, ließen sich die zugrunde liegenden Azoniumsalze leicht darstellen[2]) (Form. XV),

XIV

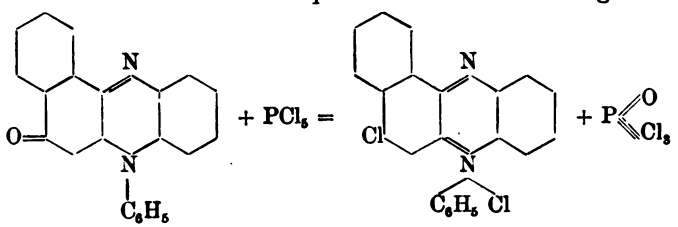


XV



und zwar entsteht aus beiden isomeren Rosindulinen dieselbe Azoniumverbindung, worauf später zurückzukommen ist.

Nachdem Fischer und Hepp[3]) gefunden hatten, daß die von ihnen entdeckten Indone, insbesondere Rosindon und verwandte Körper nach der Gleichung



durch Phosphorpentachlorid leicht in kernchlorierte Azoniumsalze verwandelt werden und ich beobachtet hatte, daß Methylsulfat und Essigsäureanhydrid ganz analog wirken[4]),

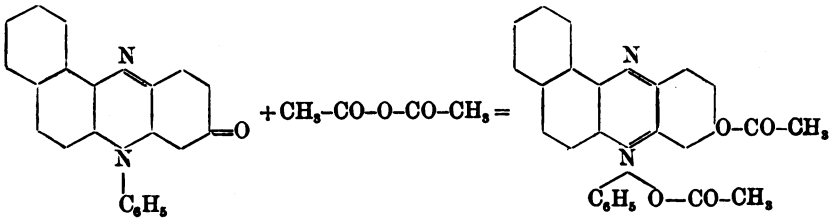
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2316 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2969 (1896).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1827 (1897).

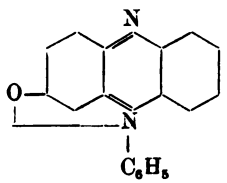
[4]) Diese Annalen **322**, 73 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 12 (1908).

Digitized by Google



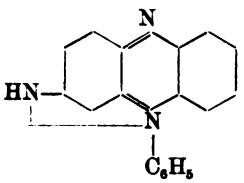
bin ich dann so weit gegangen, den Vorschlag Nietzkis[1]), die Indone als betainähnliche innere Salze von Oxyazoniumbasen (Form. XVI) zu formulieren, anzunehmen und während einer Reihe von Jahren zu verteidigen. Als logische Folgerung ließ ich die bis dahin noch aufrecht erhaltene parachinoide Formulierung der Sauerstoff-freien Safranin- und Aposafraninbasen gänzlich fallen und erteilte denselben eine der Brückenformel der Indone (Form. XVI) entsprechende Konstitution (Form. XVII),

XVI



Aposafranon

XVII



Aposafraninbase

verzichtete hier demnach zunächst völlig auf die parachinoiden Formulierungen. Wie wir weiter unten sehen werden, war dieses zwar zu weitgehend, erwies sich aber in der Folge als eine sehr gute Arbeitshypothese.

Fischer und Hepp hielten ihrerseits auch nach der Entdeckung des Phenylphenazoniums und der konstitutionellen Zusammengehörigkeit der Induline mit den Safraninen[2]) an der parachinoiden Auffassung der ganzen Körperklasse fest, vermochten indessen hierfür keine unwiderleglichen Gründe beizubringen und drangen in-

[1]) Organische Farbstoffe. III. Aufl. S. 219. *Der Vorschlag stammt von Nietzki und nicht von mir.*

[2]) Induline sind anilierte Phenylsafranine.

Digitized by Google

folgedessen nicht durch. Dennoch wissen wir heute, daß ihre Auffassung wenigstens teilweise das Richtige getroffen hatte.

Eine gewisse Entscheidung wurde durch die Untersuchung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Azinfarbstoffe herbeigeführt. Die auffallenden Farbänderungen, welche gewöhnliches Safranin und fast alle anderen Azinfarbstoffe beim Behandeln mit Säuren verschiedener Konzentration, besonders Schwefelsäure und Überchlorsäure zeigen, haben schon seit langem die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt. Ich habe sie seit Anbeginn meiner Beschäftigung mit dem Gegenstand nicht außer Acht gelassen und eine ganze Anzahl interessanter Einzelbeziehungen aufgefunden; jedoch erst seit dem Jahre 1900[1]) begann ich dieselben systematisch zu studieren.

Da sich die Chinonimidfarbstoffe der anderen Gruppen in optischer Beziehung den Safraninen bald als nahestehend ergaben, so wurden auch sie ins Bereich der Untersuchung gezogen. Diese ist zwar noch keineswegs abgeschlossen; die erhaltenen Resultate[2]) gestatten aber schon heute, gewisse Entscheidungen in Konstitutionsfragen zu treffen.

Hier sollen zuerst diejenigen Resultate, welche die Azinfarbstoffe betreffen und bestimmte Schlüsse zu ziehen erlauben, auseinandergesetzt werden.

Phenazin-, Alkyl- und Arylphenazoniumsalze lösen sich in Wasser, Salzsäure und in nicht zu konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, deren Ton innerhalb weiter Grenzen der Säurekonzentration unverändert bleibt. Mit zunehmendem Gehalt an Schwefelsäure erscheint dann eine Mischfarbe zwischen Gelb und Braunrot, welche bald

---

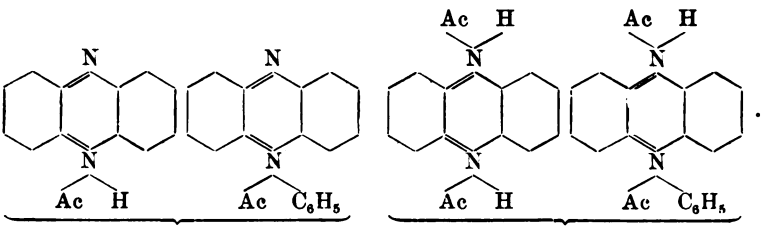
[1]) Archives des sciences physiques et naturelles. IV periode. T. X, page 1 à 15 (1900).

[2]) Kehrmann, Havas und Grandmougin, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2131, 2802 (1913); **47**, 1881 (1914). Kehrmann, Speitel und Grandmougin, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2976, 3205, 3363 (1914).

Digitized by Google

völlig in letzteren Ton umschlägt und bei weiterem Anwachsen bis zum Maximum nunmehr unverändert bleibt, also ebenfalls innerhalb weiter Grenzen der Säurekonzentration besteht.

Die Anzahl der beobachteten Farbtöne stimmt, wenn man, was selbstredend ist, von der Mischfarbe absieht, mit der Anzahl derjenigen Stellen im Molekül überein, welche zur Säureaddition unter Salzbildung befähigt sind. Es sind dieses offenbar die beiden Stickstoffatome. Man wird also schließen, daß die beiden Farben zwei verschiedenen Salzen entsprechen und zwar müssen die gelben die einsäurigen, die braunroten die zweisäurigen sein, entsprechend den nachstehenden Formeln



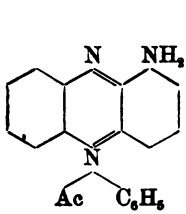
gelb braunrot

Die Absorptionsspektren einerseits der gelben, andererseits der braunroten Lösungen sind untereinander fast identisch, jedoch die gelben von den roten scharf geschieden.

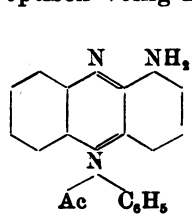
Führt man nun in das Molekül des Phenylphenazoniums (von dem Phenazin kann in der Folge abgesehen werden) eine Amidogruppe, in eine andere als eine Parastelle zum Stickstoff ein, wobei eine parachinoide Umlagerung in dem weiter oben erörterten Sinne ausgeschlossen bleibt, so beobachtet man das Auftreten einer dritten, in diesem Falle grünblauen Farbe, welche ein besonderes Spektrum hat, und zwar gehört sie dem einsäurigen Salz an, während jetzt das zweisäurige gelb und das dreisäurige braunrot erscheint. Abgesehen von den auch hier auftretenden Mischfarben sind mehr als drei typische Farbtöne nicht zu beobachten, was mit der

Digitized by Google

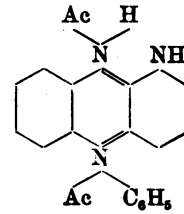
Anzahl der Stickstoffatome übereinstimmt. Alle drei Salze werden Azoniumverbindungen sein und verhalten sich als solche optisch völlig normal.



einsäurig, grünlichblau



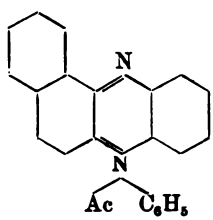
zweisäurig, gelb



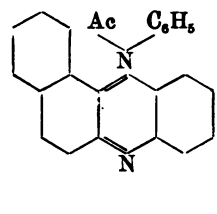
dreisäurig, braunrot

Man sieht also, die Aminogruppe wirkt farbvertiefend, wenn sie frei ist, während sie, an Säure gebunden, indifferent wird, ein ganz normales, bisher in sehr vielen Fällen bestätigtes Verhalten. Normal ist ferner die Farbvertiefung infolge der Addition von Schwefelsäure an dem zweiten chinoiden Stickstoff.[1])

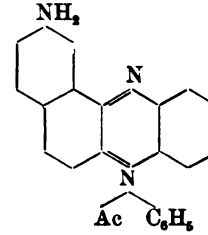
Ganz dasselbe zeigt sich im Molekül der beiden Naphthophenazoniums, wenn eine Amidogruppe eine andere als die Parastelle zum Stickstoff innehat. Zu den goldgelben zweisäurigen und violettroten dreisäurigen Salzen



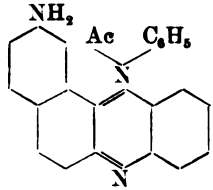
goldgelb



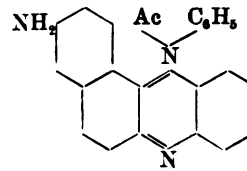
goldgelb



grünblau



gelblichgrün



violett

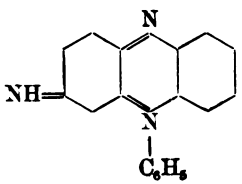
[1]) Vergleiche Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2340, 3396 (1908); **46**, 3036 (1913).

Digitized by Google

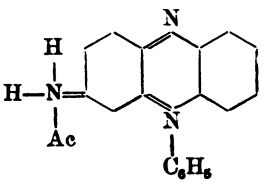
gesellt sich bei den Monamidoderivaten noch eine dritte Farbe, welche je nach dem Ort der Amidogruppe von Violett bis Gelbgrün variiert.

Etwas anderes tritt aber ein, sobald Amidogruppen in eine oder in beide Parastellen zum dreiwertigen oder auch zum fünfwertigen Stickstoff treten, womit die Möglichkeit zu der gewöhnlichen parachinoiden Umlagerung gegeben ist.

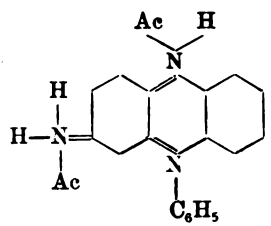
Der Fall des Aposafranins ist typisch und soll hier behandelt werden. Es gibt genau wie sein weiter oben behandeltes Isomeres 3 Farben, welche 3 Salzreihen entsprechen, jedoch fehlt hier völlig die gelbe Reihe. Während das einsäurige Salz bläulichrot ist, ist das zweisäurige statt gelb, blaugrün, und nur das dreisäurige zeigt die normale braunrote Nuance des zweisäurigen Phenazoniums. Der Schluß ist berechtigt, daß das blaugrüne zweisäurige Salz eine prinzipiell andere Konstitution hat, wie das einsäurige Phenazonium und das zweisäurige 1-Amidophenazonium, welche beide subjektiv und spektroskopisch identisch gelb sind. Setzen wir versuchsweise einmal voraus, daß es seine Existenz einer parachinoiden Umlagerung verdankt, und geben ihm die untenstehende Formel:



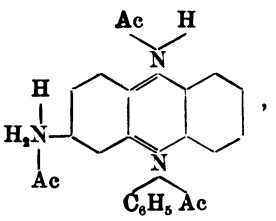
Base blutrot



einsäuriges Salz, blaurot



zweisäuriges Salz, blaugrün



dreisäuriges Salz, braunrot

Digitized by Google

während wir für das dreisäurige Salz die Azoniumformel beibehalten. Wie ist nun das einsäurige Salz konstituiert? Seine rote Farbe ist an sich kein Hindernis für die Annahme der Azoniumformel, jedoch wird man dann auch hier beim Übergang ins grüne statt gelbe zweisäurige Salz auf eine Umlagerung schließen, da bei Neutralisation einer Amidogruppe eine Farbänderung von Blaurot nach Blaugrün selten auftritt.[1])

Wir können dieser Schwierigkeit aus dem Wege gehen, wenn wir auch dem einsäurigen roten Salz die obenstehende parachinoide Form zuerkennen, denn dann wird der Übergang von Rot nach Grün normal und ohne Umlagerung verständlich. Die Salzbildung findet dann der Reihe nach an beiden chinoiden Stickstoffatomen statt, was wie immer eine Farbvertiefung bedingt. Bestätigt wird dieser Schluß durch das optische Verhalten der Isophenosafraninsalze (siehe weiter hinten), ferner durch die Farbe der Aposafraninbase, welche gelblichrot ist, denn auch hier wird von deren parachinoider Konstitution bei Verwandlung ins einsäurige Salz Farbvertiefung verlangt. Sie erfolgt in der Tat von Gelblichrot nach Blaurot.

Man kann schließlich beweisen, daß das *chemische* Verhalten der Aposafraninbase mit der Annahme parachinoider Konstitution im Einklange ist. Es läßt sich zunächst nicht leugnen, daß die orthochinoide Brückenform (Form. XVII) der Safraninbasen immer der schwächste Punkt in der exklusiven orthochinoiden Theorie gewesen ist. Wenn auch bei den Indonen (Form. XVI) eine innere Salzbildung zwischen dem schwachsauren Phenolhydroxyl und der stark basischen Azoniumgruppe nicht außer dem Bereiche der Mög-

[1]) Insbesondere zeigt sie sich, worauf auch Herr Thiele brieflich hinwies, bei den Triphenylmethanfarbstoffen (violettes einsäuriges, grünes zweisäuriges Methylviolett). Indessen sind hier die Verhältnisse noch keineswegs geklärt und ich möchte die Diskussion hierüber auf eine andere Gelegenheit verschieben.

Digitized by Google

lichkeit war, so ließ sich eine entsprechende Formulierung der Basen nur durch Gründe der Systematik, wohl kaum aber durch chemische Gründe rechtfertigen. Hierzu kommt jetzt die vor einigen Jahren[1]) festgestellte große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten dieser Basen mit den sicher parachinoiden Imidbasen der Rosanilinfarbstoffe und der Indamine. Es drängt jetzt alles dazu, die orthochinoiden Formeln für diese Basen wieder fallen zu lassen.

Einer der Hauptgründe zur orthochinoiden Formulierung sämtlicher Safranin*salze* war der Nachweis von Amidogruppen im Aposafranin, Phenosafranin und Rosindulin durch Diazotierung und Überführung in Azoniumsalze.

Allein diese Tatsache beweist bestimmt nur, daß in den diazotierbaren meist stark sauren Lösungen Amidoazoniumsalze vorhanden sein müssen und das ist es, was durch das optische Verhalten Bestätigung findet.

Wenn sich also die grünen sauren Lösungen des Aposafranins, Rosindulins und vieler anderer analoger Farbstoffe diazotieren und entazotieren lassen, so beweist dieses nicht etwa, daß diese grünen Salze orthochinoid sind, was mit dem optischen Verhalten im Widerspruch stände, sondern lediglich, daß sie einen bisweilen vielleicht ganz kleinen Prozentgehalt orthochinoiden Salzes im Gleichgewicht mit viel parachinoidem enthalten. Dessen Diazotierung führt sofort zur Aufhebung dieses Gleichgewichtes und dessen Wiederherstellung durch Bildung eines neuen Anteils an orthochinoidem Salze, welches bis zur Beendigung des Prozesses immer wieder diazotiert wird.

Ein zweiter wichtiger Grund waren Bildungsweisen und Eigenschaften der acetylierten Safraninsalze.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2131 (1913). Diese Mitteilung ist als Resultat eines vorläufigen wissenschaftlichen Kompromisses zwischen Herrn Havas und Grandmougin einerseits und mir selbst andrerseits von Herrn Havas verfaßt und von mir gebilligt worden. Seitdem hat sich die Auffassung etwas geändert.

Digitized by Google

Aposafranin und Phenosafranin lassen sich als Chloride durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylieren und die entstandenen Derivate verhalten sich optisch und chemisch wie Azoniumverbindungen.[1]) Der Schluß, daß deswegen auch die nicht acetylierten Salze Azoniumstruktur haben müßten, ist aus ähnlichen Gründen zu weit gehend, wie derjenige aus der Diazotierbarkeit. Man muß vielmehr annehmen, daß durch die nie ganz ausgeschlossene Feuchtigkeit Essigsäure entsteht, die übrigens weiter durch die Reaktion selber gebildet wird, wodurch Bildung von Azoniumsalz zustande kommt, welches dann als solches acetyliert wird.

Die Basen der acetylierten Aposafranine und Rosinduline, welche die Zusammensetzung von Imidbasen haben, sind parachinoid, während die *Salze* orthochinoid sind. Dieses wird durch die optischen Beziehungen evident.

Acetylaposafranin*chlorid* ist orange gefärbt, etwas rötlicher wie Phenylphenazoniumchlorid. Auch spektroskopisch sind beide Salze nahe verwandt. Dasselbe gilt auch für die zweisäurigen Sulfate beider Körper. Acetylaposafranin*base* ist blauviolett, also viel farbtiefer wie die gelblichrote nicht acetylierte Base. Träte bei der Salzbildung der acetylierten Base *keine* Umlagerung ein, gäbe sie ein parachinoides Salz, so müßte nochmals Farbvertiefung die Folge sein, d. h. ein solches Salz sollte blau oder grün sein, während es in Wirklichkeit orangegelb ist.

Wie kommt es aber, daß die parachinoide Base des Acetylaposafranins farbtiefer ist, wie diejenige der Stammsubstanz? *Ganz einfach, weil ganz allgemein die Acetylierung einer chinoiden Imidgruppe optisch so wirkt wie deren Salzbildung, also farbvertiefend,* während die Acetylierung einer Amidogruppe, soweit bekannt, immer farbaufhellend wirkt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1567 (1897) und Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 1898 (1914).

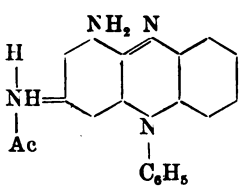
Digitized by Google

Es sollen noch einige Fälle besprochen werden, die in besonders instruktiver Weise dartun, wie sehr die ortho- bzw. parachinoiden Zustände von dem Ort der Amidogruppen abhängig sind.

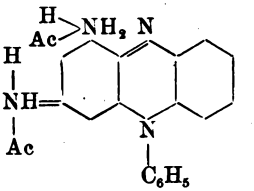
Betrachten wir zunächst ein Isomeres des Phenosafranins (Form. XVIII), welches in einem und demselben Benzolkern eine Amidogruppe in Parastellung, die andere in Orthostellung zum 3wertigen Azinstickstoff enthält. Man kann diese Verbindung gewissermaßen als eine Kombination von Aposafranin mit dessen vorher besprochenem Isomeren ansehen. Entsprechend der Gegenwart von vier Stickstoffatomen existieren hier vier verschiedenfarbige Salzreihen, olivengrüne einsäurige, blaurote zweisäurige, gelbe dreisäurige und braunrote viersäurige. Trotz der Gegenwart der Amidogruppe des Aposafranins fehlt die blaugrüne Salzreihe, welche hier bei den dreisäurigen Salzen auftreten sollte; statt dessen sind diese gelb, wie die einsäurigen Phenazoniumsalze gefärbt.

Wie die spektroskopische Untersuchung ergab, sind die drei- und viersäurigen Salze hier wahre Azoniumsalze, da sie völlig mit dem ein- und zweisäurigen Phenylphenazonium übereinstimmen; sie entsprechen also sicher den nachstehenden Formeln. Dahingegen stimmen die zweisäurigen blauroten subjektiv und spektroskopisch völlig mit den einsäurigen Aposafraninsalzen überein, sind also wie diese parachinoid, während endlich die einsäurigen olivgrünen, wegen der farbvertiefenden Wirkung der Amidogruppe wohl ebenfalls parachinoid sind.

XVIII

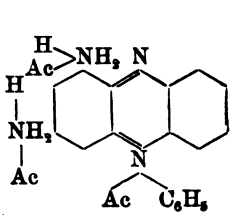


einsäurig, olivgrün

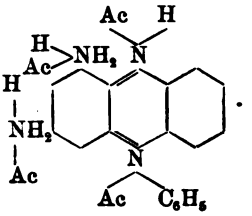


zweisäurig, blaurot

Digitized by Google



dreisäurig, gelb

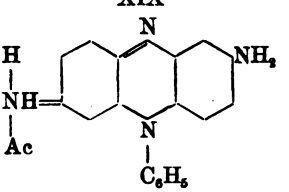


viersäurig, braunrot

Betrachten wir zweitens ein anderes Isomeres des Phenosafranins (Form. XIX), welches eine Amidogruppe in Aposafraninstellung, die andere im andern Benzolkern in Parastellung zum phenylierten Stickstoffatom enthält.

Es gibt vier Salzreihen, entsprechend den vier Stickstoffatomen, nämlich blaue einsäurige, blaurote zweisäurige, grüne dreisäurige und braunrote viersäurige. Die braunroten viersäurigen stimmen spektroskopisch wieder mit den zweisäurigen Phenazoniumsalzen, dagegen die drei- und zweisäurigen genau mit den ein- und zweisäurigen des Aposafranins überein, sind also parachinoid, was jedenfalls auch für die dieses Mal blauen einsäurigen Salze zutrifft. Die Formelbilder der verschiedenen Salze ergeben sich nach dem Gesagten von selbst.

XIX



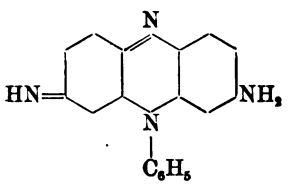
Betrachten wir endlich drittens das Phenosafranin selbst (Form. XX), so finden wir folgendes. Es gibt vier Salzreihen. Die einsäurigen sind rot und sehr farbstark, die zweisäurigen violettblau, die dreisäurigen grün, und die viersäurigen wie immer braunrot. Die letzteren sind sicher Azoniumsalze (Form. XXe), die dreisäurigen grünen entsprechen optisch und subjektiv den zweisäurigen Aposafraninsalzen, dagegen sind die zweisäurigen wesentlich blauer wie die einsäurigen Salze

Digitized by Google

des Aposafranins und die einsäurigen zeigen einen mehr scharlachroten Ton bei relativ großer Farbintensität.

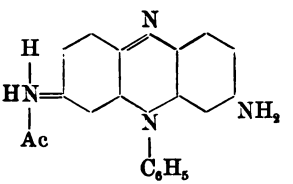
Daß die zweisäurigen blauen nur eine Amidogruppe enthalten, stimmt mit der Tatsache, daß sie sich nur monodiazotieren lassen; die andere Gruppe ist durch Salpetrigsäure *unangreifbar*, kann also nicht einmal spurenweise in der Amidosalzform sein. Man wird also auch die zweisäurigen blauen für parachinoid halten, woraus sich z. B. die Form. XXb ergibt

XX



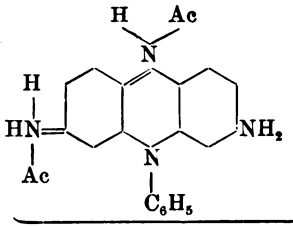
Base, gelblichrot

XXa

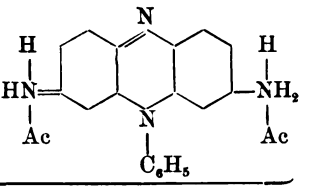


einsäuriges Salz, scharlachrot

XXb

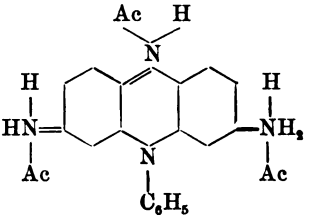


XXc



zweisäuriges Salz, blau

XXd



dreisäuriges Salz, grün

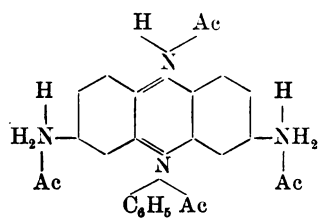
Nun zeigt sich aber die Schwierigkeit, daß dann beim Übergang ins grüne dreisäurige Salz die Neutralisation der Amidogruppe mit Farbvertiefung verbunden wäre was sehr auffallend ist. Der Widerspruch verschwindet

Digitized by Google

aber, wenn man beachtet, daß noch eine andere parachinoide Form des zweisäurigen Salzes möglich und sogar wahrscheinlicher ist, nämlich die Form. XXc. Eine solche würde beim Übergang in das dreisäurige Salz Farbvertiefung verlangen.

Das scharlachrote einsäurige Salz wird wohl parachinoid sein, wegen seiner Beziehung zur Base. Es entsteht aus dieser unter geringer Farbvertiefung von Gelbrot nach Scharlach, aber sehr starker Vergrößerung der Farbintensität (Formeln XX und XXa).

XXe

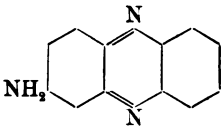


viersäuriges Salz, braunrot

Noch ein anderer Punkt bedarf der Erörterung. Wenn man nämlich das einsäurige Salz des Phenosafranins mit dem entsprechenden des Aposafranins vergleicht, so zeigt sich, daß in diesem Falle die ins Aposafranin symmetrisch eingeführte Amidogruppe nicht wie gewöhnlich eine Farbvertiefung, sondern im Gegenteil eine wenn auch unbedeutende entgegengesetzte Wirkung hat. Safranin ist in neutraler Lösung gelbstichiger rot als Aposafranin. Dem steht jedoch die andere Tatsache gegenüber, daß die Farbintensität des einsäurigen Phenosafranins viel größer ist wie die des Aposafranins. Es sind übrigens noch mehr Fälle bekannt, in denen eine Aminogruppe nicht farbvertiefend, sondern entgegengesetzt wirkt. In ganz besonders auffallendem Maße ist dieses der Fall, wenn Aposafranin oder auch das entsprechende Aminophenazin (Form. XXI) in der β-Orthostelle zur Amidogruppe amidiert oder aniliert usw. wird. So ist das 2Aminophenazin rot, das 2,3-Diaminoderivat

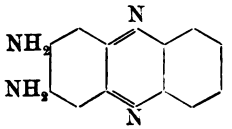
Digitized by Google

XXI



rot

XXII



gelb

(Form. XXII) aber gelb; Aposafraninbase ist blutrot, 2-Anilinoaposafraninbase dagegen orangegelb.

Wir kommen also zu der Erkenntnis, daß Aposafranin, Rosindulin und wohl die meisten in Parastellung zum Stickstoff amidierten Azoniumverbindungen *eminent desmotrope* Substanzen sind, welche je nach den äußeren Einflüssen die eine oder die andere Gleichgewichtslage bevorzugen, und daß unter günstigen Umständen beide Formen nebeneinander existieren können.

Was im vorstehenden für die Amine der Azoniumkörper nachgewiesen ist, gilt mutatis mutandis auch für Hydroxylderivate, wozu die Indone gehören. Da aber hier die Resultate der optischen Untersuchung noch sehr unvollständig sind, so sollen sie jetzt noch nicht behandelt werden.

Für die Systematik ist es, glaube ich, am rationellsten, die Safranine, Induline und Indone auch ferner als Derivate der Azoniumkörper zu behandeln und ihnen keine Sonderstellung einzuräumen. Eine Trennung in zwei Gruppen würde die Beziehungen übersehen, Zusammengehöriges auseinanderreißen und den Überblick erschweren.

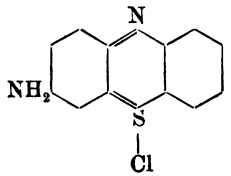
2. Kapitel. Azthioniumverbindungen.

Im Jahre 1897[1]) habe ich mich wie folgt über die Thiazinfarbstoffe geäußert. „Die Thiazinfarbstoffe sind in der Tat ziemlich starke Basen, aber wohl aus einem anderen Grunde, wie man bisher glaubte. Wie wir gefunden haben, läßt sich das dem Aposafranin entsprechende einfachste Thiazim, dessen Chlorhydrat nach Bernthsen die Parachinonform zukäme, genau wie

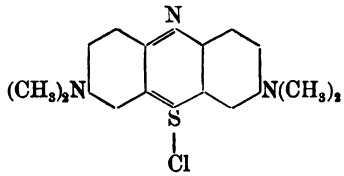
[1]) Kehrmann und Schaposchnikoff, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1571 (1897).

Digitized by Google

Aposafranin diazotieren und die entstandene Diazolösung liefert mit Phenolen Körper, die sich wie Azofarbstoffe verhalten. Das ist wohl so zu deuten, daß die Thiazinfarbstoffe in einer den Azoniumverbindungen entsprechenden Form *existieren können* und dann an Stelle des fünfwertigen Stickstoffs vierwertigen Schwefel enthalten, wie es die folgenden Schemata wiedergeben.



Thiazimchlorid



Methylenblauchlorid

Für die sauerstoffreien Basen der Thiazime und für die Thiazone bleibt natürlich nach wie vor die Möglichkeit und selbst Wahrscheinlichkeit parachinoider Konstitution unbestritten."

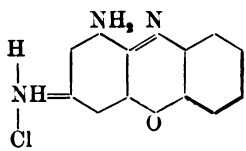
In diesen Worten ist schon *ungefähr* das ausgedrückt, was als Resultat der seit dieser Zeit durchgeführten Arbeiten geblieben ist.

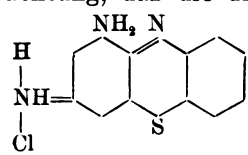
Trotzdem hat die Forschung, wie so oft, Umwege machen müssen, um schließlich von einer anderen Seite her zu einer sicheren Begründung und genaueren Fassung dessen zu gelangen, was damals nur auf die Kenntnis weniger Tatsachen gegründet war.

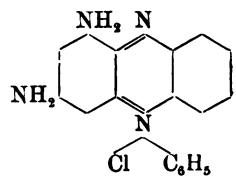
Wir wollen also auch hier in der Darstellung der geschichtlichen Entwicklung folgen.

Bis ins Jahr 1899 war die Auffassung der Thiazinfarbstoffe als Parachinonimidderivate dank den klassischen Forschungen von Bernthsen über die Farbstoffe der Methylenblaugruppe die allein herrschende geblieben.

Erst die Beobachtung, daß die drei Farbstoffe

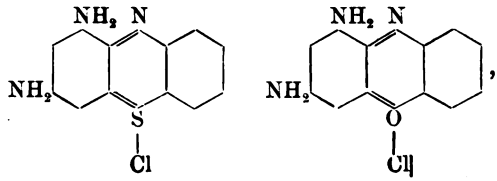






Digitized by Google

untereinander chemisch und physikalisch, besonders auch optisch sehr ähnlich sind[1]), veranlaßte mich in diesem Jahre zu dem Schritt, dieselben übereinstimmend zu formulieren. Weil ich es damals für sicher bewiesen hielt, daß sämtliche Aminoderivate der Azoniumkörper orthochinoid seien, so erteilte ich nicht nur dem Thiazinfarbstoff, sondern auch dem Azoxinfarbstoff entsprechende orthochinoide Formeln



wodurch dieselben als Azthionium- und Azoxoniumderivate mit vierwertigem Schwefel und Sauerstoff charakterisiert wurden. Damit war die Möglichkeit der Existenz der noch unbekannten Stammsubstanzen, der Salze des Phenazthioniums und des Phenazoxoniums vorausgesetzt.

Seit dieser Zeit bin ich in dem Maße, wie ich mich von dem weitgehenden Parallelismus der Eigenschaften der Azonium- und Azthioniumfarbstoffe überzeugen konnte, immer mehr in meiner Auffassung der orthochinoiden Natur der letzteren bestärkt worden.

Diese Stellungnahme kam zunächst weiter zum Ausdruck in einer Untersuchung, die gemeinsam mit W. Schaposchnikoff[2]) über Thioninfarbstoffe ausgeführt wurde.

Sie führte in logischer Folge Ende 1901 zur Entdeckung der eigentlichen Azthioniumsalze[3]), nachdem kurz vorher die Azoxoniumsalze[4]) aufgefunden worden waren.

Wie sehr erklärlich, war durch diese Erfolge die Überzeugung verstärkt worden, auf dem richtigen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2601 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3291 (1900).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 4170 (1901).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1623 (1901).

Digitized by Google

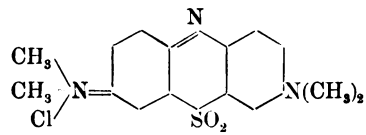
Wege zu sein, und als Hantzsch in zwei Veröffentlichungen[1]) die Berechtigung meiner orthochinoiden Formulierung der Azoxin- und Thioninfarbstoffe in Abrede stellte, war es nicht schwer, seine Argumente als in keiner Weise stichhaltig zurückzuweisen.[2])

Gemeinsam mit Duttenhöfer[3]) gelang darauf durch die Synthese der gemischten fettaromatischen Sulfinbasen der Nachweis, daß der vierwertige Schwefel auch dann stark basische Eigenschaften hat, wenn er mit ein oder zwei Arylen verbunden ist, eine Beobachtung, die gleich darauf von Smiles[4]) durch die Darstellung der rein aromatischen Triarylsulfinbasen vervollständigt wurde.

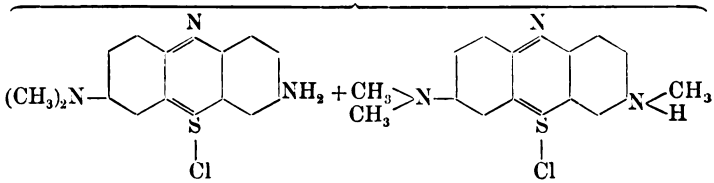
Ferner wurde mit Modebadze[5]) festgestellt, daß Diacetylthionin ganz ähnliche Eigenschaften hat, wie 3,6-Dimethylphenazthionium und daraus die Azthioniumformel des Lauthschen Violetts und des Methylenblaus abgeleitet.

Das von Bernthsen entdeckte und als parachinoides Sulfon (Form. XXIII)

XXIII



XXIV

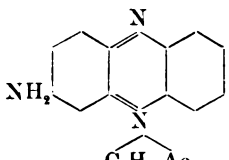


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2143 (1905); **39**, 154 (1906).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 914 (1906); **38**, 2577 (1905).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4197 (1905).
[4]) Journ. chem. Soc. **86**, 696 (1906).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 917 (1906).

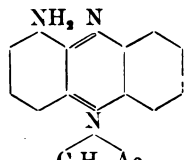
Digitized by Google

formulierte Methylenazur, dessen Existenz von Fischer und Hepp und nach deren Vorgang auch von Hantzsch als wichtiger Beweis gegen meine Auffassung ins Feld geführt worden war, entpuppte sich als etwas ganz anderes (Form. XXIV), als sein Entdecker geglaubt hatte, und wurde dadurch zu einer Stütze der Thioniumtheorie.[1])

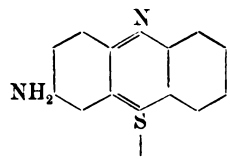
Im Jahre 1913[2]) gelang die Darstellung der Salze des 1-Aminophenazthioniums, isomer mit den Salzen des Bernthsenschen Thiazims. Sie sind grün gefärbt. Die Farben beider Isomeren sind denjenigen der beiden Aposafranine sehr ähnlich und zeigen denselben relativen Unterschied, wie man aus der folgenden Zusammenstellung entnehmen wird.



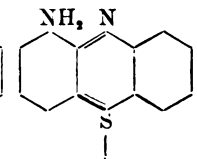
blaurot



blaugrün



rotviolett



rein grün

Da das Dogma von der ausschließlichen Azoniumstruktur der Aposafranine noch bestand, so konnte darin nur eine Bestätigung der Thioniumformel des Thiazims erblickt werden.

Im gleichen Jahre veröffentlichte nun R. Pummerer und Sebastian Gassner[3]) eine Untersuchung über Thiazinfarbstoffe, welche vor allem zeigte, daß die Frage nach der Natur der Azthioniumsalze noch nicht genügend geklärt war, und den Anstoß zu einer Revision meiner Versuche über die Oxydation des Thiodiphenylamins und ähnlicher Körper gab.

Obwohl die Genannten mit ihrer Erklärung der Einwirkung starker Salzsäure auf das Thiazimchlorhydrat nicht das Richtige trafen, so haben sie doch das un-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1403 (1906).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2813 (1913).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2310 (1913).

Digitized by Google

bestrittene Verdienst, die Angelegenheit von neuem in Fluß gebracht und zur Befreiung der Azthioniumtheorie von ihr noch anhaftenden Unsicherheiten das Ihrige beigetragen zu haben.

Durch die nunmehr von neuem einsetzenden Versuche wurde die Azthioniumfrage vollkommen geklärt und im besonderen das Verhältnis dieser Verbindungen zu den Thiazinfarbstoffen genau präzisiert.

Die Untersuchung der Absorptionsspektra bewies einerseits den weitgehenden Parallelismus von Azthionium und Azonium und zeigte andererseits, daß auch hier Desmotropieerscheinungen eine Rolle spielen, sobald Aminreste in Parastellung zum Stickstoff eintreten. Die wesentlichen Resultate dieser Arbeiten mögen nachstehend kurz skizziert werden.

Pummerer und Gassner hatten beobachtet, daß die grüne, stark salzsaure Auflösung des Thiazimchlorhydrats (nach meiner Auffassung 3-Aminophenazthioniumchlorid) langsam schon bei Zimmertemperatur, rasch in der Wärme einen dunkelroten Ton annimmt. Diese Erscheinung war nach ihrer Meinung eine Folge des Übergangs der parachinoiden Form des Thiazims in die orthochinoide Azthioniumform. Durch chemische und optische Versuche glaubten sie, die Richtigkeit ihrer Ansicht bewiesen zu haben.

Sie fanden ferner, daß die von mir beschriebene Oxydation des Thiodiphenylamins mit Brom oder Eisenchlorid nur zu merichinoiden Phenazthioniumderivaten führt, wenn man nicht ganz bestimmte Bedingungen einhält.

Die Darstellung eines holochinoiden Perchlorates gelang ihnen durch Einwirkung von konzentrierter Überchlorsäure auf das von Smiles[1]) beschriebene Sulfoxyd des Thiodiphenylamins.

Meine Nachprüfung dieser Angaben[2]) zeigte zunächst,

[1]) Journ. chem. Soc. **95**, 1261 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2157, 2976 (1914); **48**, 318 (1915).

Digitized by Google

daß die Einwirkung von Salzsäure auf Thiazimchlorhydrat der Einwirkung der gleichen Säure auf Chinon entsprechend verläuft, indem durch teilweise Bildung von kernchloriertem Leukokörper merichinoides Salz entsteht, was von den genannten Beobachtern übersehen worden war. Dagegen erwiesen sich ihre Beobachtungen über Phenazthioniumsalze im wesentlichen als richtig, teilweise aber als ungenau.

Es war mir immer auffällig erschienen, daß die von mir für holochinoid gehaltenen Phenazthioniumsalze mit starken Säuren nur *eine* Salzreihe bildeten, während man doch in Analogie mit dem Phenazonium deren *zwei* erwarten sollte.

Das Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thiodiphenylaminsulfoxyd führte zu dem Resultat, daß das so erhaltene Phenazthioniumsulfat in verdünnter saurer Lösung blutrot, in konzentrierter grün war, während die früher beobachtete und für typisch gehaltene grünlich-orange Farbe primär nicht, sondern erst nach einigem Sehen auftrat.

Es ergab sich ferner, daß die grünlich-orangefarbene Lösung des Thiodiphenylamins in konzentrierter Schwefelsäure, welche sich unter starker Entwicklung von SO_2 bildet, und von der ich angenommen, daß sie holochinoides Sulfat enthalte, durch vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd grün und nun identisch mit der Sulfoxydlösung wurde, also vorher nur merichinoides Salz enthielt.

Damit war bewiesen, daß in der Tat holochinoides Phenazthionium in normaler Weise zwei Salzreihen liefert, und es handelte sich nun darum, diese Beobachtung mit den ersten Resultaten der optischen Untersuchung der Thiazinfarbstoffe[1]) in Einklang zu bringen. Die Nachprüfung[2]) zeigte, daß Thiazim *drei* anstatt, wie früher beobachtet, *zwei* Salzreihen gibt, und zwar stimmen Farbton und Spektrum des dreisäurigen Salzes völlig überein

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 1881 (1914).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2976 (1914).

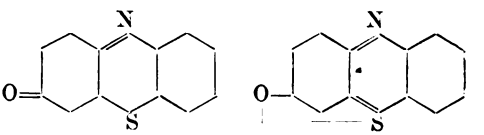
Digitized by Google

mit dem zweisäurigen Phenazthionium, während die ein- und zweisäurigen Thiazimsalze wegen ihrer optischen und chemischen Analogie mit den entsprechenden Aposafraninsalzen parachinoid sein müssen.

Hingegen zeigte sich, daß 1-Aminophenazthionium nur zwei Salzreihen gibt, grüne einsäurige und blutrote zweisäurige.[1]) Die letzteren entsprechen im Farbton und Spektrum völlig den einsäurigen Azthioniumsalzen. Dreisäurige Salze ließen sich hier nicht beobachten. Offenbar bewirkt hier in derselben Weise, wie dieses schon in einem andern Falle[2]) beobachtet wurde, die Orthostellung der Aminogruppe zum Azinstickstoff die Unfähigkeit der letzteren zur Säureaddition. Die optischen Verhältnisse bei den Di- und Polyaminophenazthioniumderivaten werden dadurch getrübt, daß häufig in den Lösungen Gleichgewichte von zwei und mehr Salzen vorhanden sind. Trotzdem konnte aus den Beobachtungen sicher geschlossen werden, daß Lauthsches Violett und Methylenblau in den höchstsäurigen Salzen orthochinoid, dagegen in den ein- und zweisäurigen sicher parachinoid auftreten.

Führt man in die Azthioniumverbindungen in Parastellung zum dreiwertigen Ringstickstoff ein oder zwei Hydroxyle ein, so erhält man Anhydride von Oxyazthioniumbasen, welche Azthione (Thiazone) genannt wurden.

Das einfachste Azthion[3]) entsteht durch Kochen von Thiodiphenylamin mit Eisenchloridlösung und entspricht der nachstehenden Formel.



Azthion

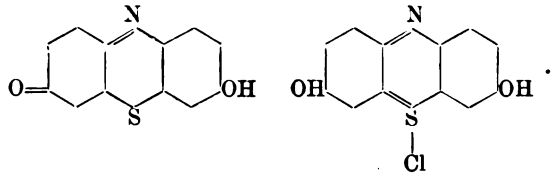
parachinoid orthochinoid

[1]) Vgl. Oktoberheft der Ber. d. d. chem. Ges. 1917.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 3212 (1914).

[3]) Diese Annalen **322**, 52 (1902).

Digitized by Google



Thionol Thionolchlorhydrat

Ein Hydroxylderivat desselben ist das bereits von Bernthsen beschriebene Thionol (siehe Formel).

Außerdem sind noch einige komplizierte Azthione dargestellt und beschrieben worden.[1])

Während ich längere Zeit hindurch für diese Substanzen die orthochinoide Anhydridform (siehe vorstehend) benutzte, komme ich heute, wegen ihrer weitgehenden Analogie mit den Indonen, wieder auf die parachinoide zurück, während die Salze, deren spektroskopische Prüfung noch aussteht, wohl in vielen Fällen orthochinoid sein werden.

Alles in allem genommen, ist nunmehr sichergestellt, daß, wie schon weiter vorn betont worden ist, diejenigen Thiazinfarbstoffe, welche Amido- oder Hydroxylgruppen in Parastellung zum Ringstickstoff enthalten, in demselben Sinne desmotrop sind, wie die Safranine, Induline und Indone.

Ihre Systematik gründet sich am zweckmäßigsten auf die Azthioniumverbindungen, zu welchen sie in engster Beziehung stehen, indem man sie von diesen ableitet und als speziellen Fall der Substitution behandelt.

III. Kapitel. Azoxoniumverbindungen (Azoxinfarbstoffe).

Die Entwicklung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet nahm einen sehr ähnlichen Verlauf, wie auf dem im vorhergehenden Kapitel behandelten.

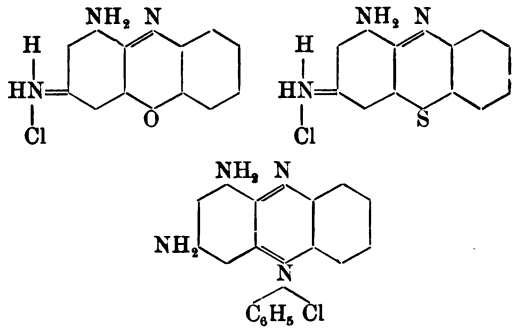
Während einer ziemlich langen Periode war hier die parachinoide Auffassungsweise, so wie sie durch die

[1]) Diese Annalen **322**, 55 (1902).

Digitized by Google

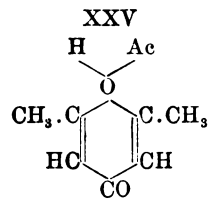
Forschungen von Nietzki, ferner von Moehlau und anderen begründet war, die einzig herrschende.

Meine älteren synthetischen Versuche bewegten sich ebenfalls innerhalb des Rahmens dieser Theorie, bis ich im Jahre 1899[1]), veranlaßt durch die große Ähnlichkeit der drei Farbstoffe



den orthochinoiden Oxoniumformeln den Vorzug gab. Einen starken Impuls gab damals die Mitteilung von Collie und Tickle[2]) über das Dimethylpyron. Sie zeigten, daß dieser stickstoffreie Körper deutliche basische Eigenschaften hat und gut krystallisierende Salze liefert, welche sie unter Annahme der Vierwertigkeit des Sauerstoffs formulierten (Form. XXV).

XXV



Zwei Jahre später[3]) gelang es in der Tat, die einfachsten Azoxoniumverbindungen aufzufinden, und als die Stammsubstanzen der Azoxinfarbstoffe zu erkennen (Form. XXVI bis XXVIII).

---

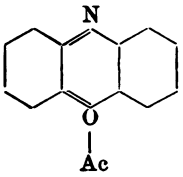
[1]) A. a. O.

[2]) Journ. chem. Soc. **75**, 710 (1899).

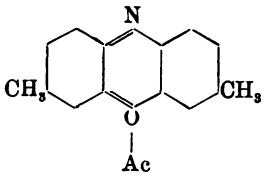
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1623 (1901).

Digitized by Google

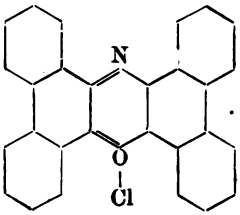
XXVI



XXVII



XXVIII

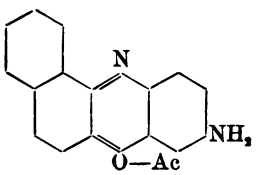


Die Oxoniumtheorie der Azoxinfarbstoffe schien demnach schon jetzt sehr gut begründet, jedoch suchte ich nach weiteren Beweisen. Auf eine Reihe von Tatsachen gestützt, konnte ich daher im Jahre 1905[1]) A. Hantzschs Kritik auch hier mit Erfolg ablehnen.

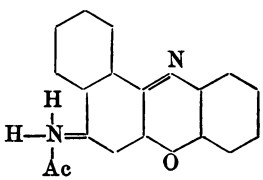
Erst die Resultate der späteren Versuche und nicht zum wenigsten das Studium der Absorptionsspektra brachte auch hier die nötige Einschränkung.

Während die Entfernung der Amidogruppe aus dem von Nietzki dargestellten einfachsten Meldolablau durch Entazotierung gelang[2]), was als Beweis für dessen Oxoniumstruktur aufgefaßt wurde (Form. XXIX),

XXIX



XXX



reagierte merkwürdigerweise die aus dem sogenannten Oxynaphthochinonimid und o-Aminophenol synthetisch erhaltene isomere Verbindung unter keiner Bedingung, auch nicht in stark saurer Lösung mit Salpetrigsäure, was mich veranlaßte, derselben die Parachinonimidformel (Form. XXX) auch in den Salzen zuzuschreiben. Auf der anderen Seite gelang der Nachweis der Existenz von amidierten Azoxoniumsalzen, welche die Aminreste nicht in Parastelluug zum Azinstickstoff enthielten.[3])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2959 (1905); **39**, 914 (1906).

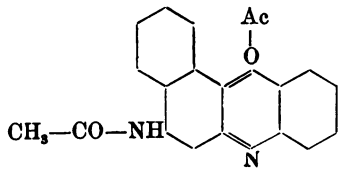
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2071 (1907).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2084 (1907).

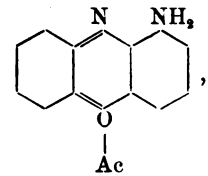
Digitized by Google

So kondensiert sich 4-Acetamino-1,2-naphthochinon mit o-Amidophenol unter Bildung eines Salzes der folgenden Formel XXXI:

XXXI



XXXII



aus welchem durch Verseifung das Amin selbst erhalten wurde. Die Synthese des 1-Aminophenazoxoniums[1]) (Form. XXXII) ließ sich durch Reduktion des von Ullmann und Kuhn[2]) dargestellten 1-Nitrophenazoxins verwirklichen.

Die Untersuchung des Verhaltens der Azoxoniumverbindungen zu konzentrierter Schwefelsäure und das Studium der Absorptionsspektren der verschiedenen Salzreihen ergab schließlich folgendes, wobei zu bemerken ist, daß die hier mitgeteilten Reaktionen noch nicht anderweitig veröffentlicht worden sind.[3]) Die früner[4]) mitgeteilten Resultate erwiesen sich, nachdem gefunden war, daß auch Phenazoxonium nicht nur eine, sondern zwei Salzreihen bildet, als revisionsbedürftig, und es zeigte sich, daß auch hier zum Teil die *merichinoiden* Salze an Stelle der *holochinoiden* zur Beobachtung gelangt waren. Es ergab sich, um unerwünschte partielle Reduktionen zu vermeiden, welche ein unrichtiges Bild geben, als durchaus notwendig, überall die Perchlorate darzustellen.

Das Perchlorat des Phenazoxoniums löst sich in Schwefelsäuremonohydrat und in rauchender Säure mit *grünlich*-gelbem, konzentriert bräunlichem Farbton, welcher dem zweisäurigen Salz entspricht und Ähnlichkeit mit der Farbe des zweisäurigen Phenazthioniums hat, aber viel gelber ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3006 (1911).
[2]) Diese Annalen **366**, 110 (1909).
[3]) Vgl. jedoch Oktoberheft der Ber. d. d. chem. Ges. 1917.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 1884, 1885 (1914).

Digitized by Google

Durch vorsichtiges Verdünnen mit Eis erscheint die gelblich*rote* Farbe des einsäurigen Salzes, ebenfalls sehr ähnlich dem einsäurigen Phenazthionium.

Hingegen gehört die rotviolette Farbe, welche man durch schwaches Erwärmen von Phenazoxin mit konzentrierter Schwefelsäure erhält und welche früher[1]) für die Farbe des Phenazoxoniumsulfats gehalten wurde, einem Chinhydronsalz an und verwandelt sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in verdünnt saurer Lösung in Gelblichrot, in konzentriert saurer in Grünlichgelb um.

1-Aminophenazoxonium ist in wäßriger und schwach saurer Lösung grün, entsprechend der Farbe des einsäurigen Salzes. Die Lösung in konzentrierter bis rauchender Säure ist gelblichrot und zeigt fast denselben Ton wie einsäuriges Phenazoxonium. Es liegt demnach hier das zweisäurige Salz vor. Ein dreisäuriges Salz läßt sich hier ebensowenig und wohl aus demselben Grunde nicht beobachten, wie vom 1-Aminophenazthionium. Alle diese Salze müssen orthochinoid sein.

Löst man aber, wie dieses früher geschehen ist, das *Bromid* oder *Chlorid* des 1-Aminophenazoxoniums in starker Schwefelsäure, so erhält man unter Reduktionswirkung der Halogenwasserstoffsäure die früher für holochinoid gehaltene violette Chinhydronsalzlösung.

Die anderen, früher erhaltenen Resultate bestätigten sich auch mit den Perchloraten und die damals gezogenen Schlüsse, betreffend die parachinoide Natur der Salze des 3-Amins, des 1,3-Amins und des 3,6-Amins sind aufrecht zu erhalten.

Interressant ist der Gegensatz im chemischen und optischen Verhalten, der sich zwischen den Salzen des 3-Aminonaphthophenazoxoniums einerseits und denen des entsprechenden 6-Amins andererseits bemerkbar macht.[2])

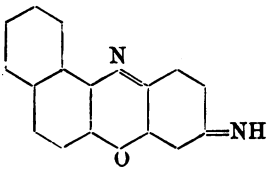
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 1884, 1885 (1914).

[2]) Maurice Sandoz, Thèse de docteur, Lausanne 1916. Impr. Aug. Jamin. S. 38ff.

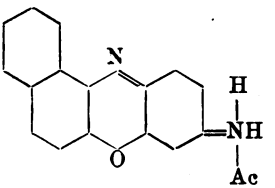
Digitized by Google

Das erstere, als parachinoide Imidbase (Form. XXXIII) orangefarben, gibt in genauester Übereinstimmung mit

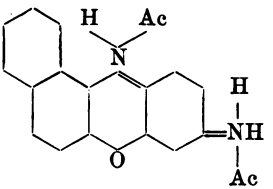
XXXIII



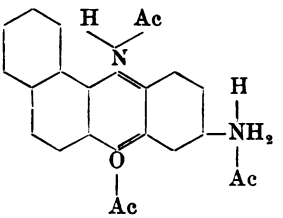
Base, orangefarben



einsäuriges Salz, fuchsinrot



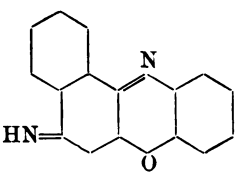
blaugrün, zweisäuriges Salz



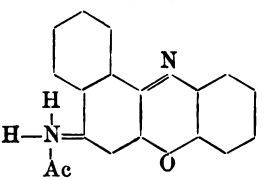
blauviolett, dreisäuriges Salz

der Regel von der farbvertiefenden Wirkung der Salzbildung am Chromophor fuchsinrote parachinoide einsäurige, blaugrüne parachinoide zweisäurige und blauviolette orthochinoide dreisäurige Salze, also im ganzen normalerweise drei Salzreihen, wohingegen das 6-Amin (Form. XXXIV) als Base zitronengelb, nur einsäurige

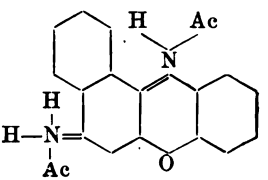
XXXIV



zitronengelb, Base



orangegelb, einsäuriges Salz



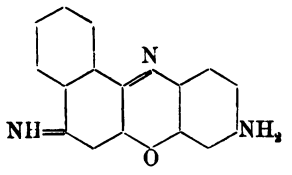
purpurrot, zweisäuriges Salz

orangefarbene und zweisäurige purpurrote Salze gibt, die beide parachinoid sind. Das orthochinoide dreisäurige Salz fehlt hier vollkommen. Hiermit stimmt überein, daß sich das 3-Amin in stark saurer Lösung glatt ent-

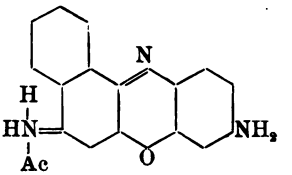
Digitized by Google

azotieren läßt, während das isomere 6-Amin gegen Salpetrigsäure indifferent ist. Die Frage, wie sich ein Diderivat verhalten würde, welches die beiden Aminreste zugleich in 3 und 6 enthielte, konnte ebenfalls beantwortet werden. Es ergab sich, daß das 3,6-Amin, als

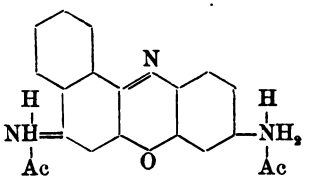
XXXV



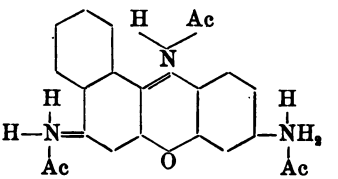
orangegelbe Base



violettblaues einsäuriges Salz



orangegelbes zweisäuriges Salz



purpurrotes dreisäuriges Salz

Base (Form. XXXV) orangegelb, violettblaue einsäurige, orangefarbene zweisäurige, und purpurrote dreisäurige Salze gibt, *während die viersäurigen fehlen.* Der Farbton der dreisäurigen ist der gleiche, wie derjenige der zweisäurigen Salze des 6-Amins, der Farbton der zweisäurigen seinerseits derselbe, wie derjenige der einsäurigen Salze des 6-Amins, während die freie Amidogruppe in den einsäurigen Salzen stark bathochrom wirkt und die Farbe bis violettblau vertieft (siehe die Formeln), welche Wirkung durch Salzbildung verschwindet.

Das 3,6-Amin verhält sich demnach wie ein Aminoderivat des 6-Amins und nicht, wie ein solches des 3-Amins, was ja auch möglich gewesen wäre, ist also in allen Salzreihen parachinoid.

Die Ursache hiervon ist, daß der Naphthalinkern

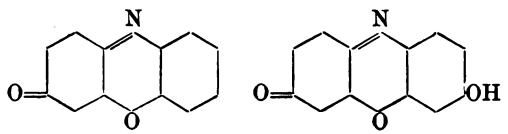
Digitized by Google

die chinoide Atomgruppierung fester hält, als der Benzolkern, sobald beide miteinander in Konkurrenz treten.[1])

Die neuen Befunde zeigen, daß die Azoxinfarbstoffe chemisch und optisch den Thiazinen weitgehend entsprechen, und daß auch hier Desmotropieerscheinungen auftreten.

Man wird also in systematischer Hinsicht beide Farbstoffklassen gleichartig zu behandeln haben.

Es mag noch kurz erwähnt werden, daß den früher besprochenen Azthionen die Azoxone als Anhydride von Oxy-azoxoniumverbindungen entsprechen. Das einfachste Azoxon der folgenden Formel entsteht aus Phenazoxin durch Kochen mit Eisenchlorid.[2]) Ein Hydroxylderivat ist das von Nietzki studierte Resorufin.[3])



Phenazoxon Resorufin

Über ihre Konstitution gilt wörtlich das bei den Azthionen Gesagte.

IV. Kapitel. Carboxonium- und Carbothioniumverbindungen.

(Pyronine, Rosamine, Fluoresceine, Thiopyronine, Cyanpyronine, Cyanacridine.)

Diese Körperklasse ist ohne Zweifel in theoretischer Hinsicht die interessanteste und wichtigste der in vorliegender Besprechung behandelten. Sie umfaßt Substanzen mit zum Teil sehr ausgeprägten basischen Eigenschaften, die durchaus nicht an das gleichzeitige Vorhandensein von Stickstoff im Molekül gebunden sind und auch bei Abwesenheit dieses Elementes in auffallender Stärke hervortreten können.

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 977 (1898).

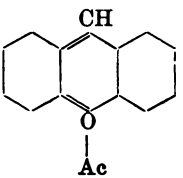
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 341 (1902).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3020 (1889).

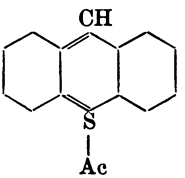
Digitized by Google

Nachdem Collie und Tickle[1]) gezeigt hatten, daß Dimethylpyron basische Eigenschaften hat, nachdem die Azoxonium- und die Azthioniumverbindungen entdeckt (a. a. O.) und v. Baeyer und Villiger[2]) dann allgemein auf die ja vereinzelt schon früher beobachteten basischen Eigenschaften von Sauerstoffverbindungen hingewiesen hatten, fand A. Werner[3]), daß die kurz vorher von M. R. Fosse[4]) aufgefundenen salzartigen Monochlor- und Monobromdinaphthoxanthene besser in Anlehnung an meine Azoxoniumverbindungen als Oxoniumsalze formuliert werden. Das Xanthydrol und verschiedene analoge Körper stellten sich als eine Art von Pseudobasen heraus, die durch starke Mineralsäuren in solche stark farbige Oxoniumsalze verwandelt werden, die er als Carboxoniumsalze benannte und von den einfachsten Carboxoniumsalzen (Form. XXXVI) ableitete.

XXXVI



XXXVII



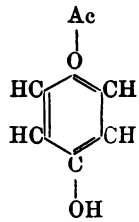
Er konstatierte dann, daß diesen Carboxoniumsalzen analoge Carbothioniumverbindungen (Form. XXXVII) existieren und sagte voraus, daß die Pyronine, Rosamine und Rhodamine ebenfalls als Carboxoniumderivate aufgefaßt werden könnten.

Er erkannte schließlich die Salze des Pyrons, Dimethylpyrons und Fluoresceindiäthyläthers als Oxypyronium- bzw. Oxyxanthoniumsalze und formulierte dieselben folgendermaßen:

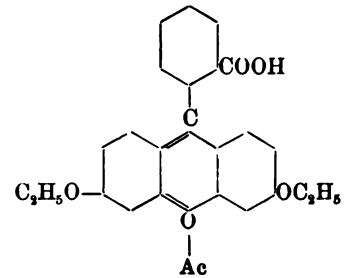
---

[1]) Journ. chem. Soc. **75**, 710 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2679 (1901).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3300 (1901).
[4]) Compt. rend. **133**, 100 (1901).

Digitized by Google



Pyronsalz

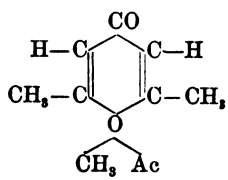


Salz des Fluoresceindiäthyläthers

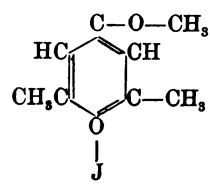
Die Arbeit von A. Werner muß als grundlegend und richtunggebend auf dem Gebiete der Carboxoniumverbindungen angesehen werden, wenn er auch, offenbar mit wichtigen Problemen der anorganischen Komplexverbindungen intensiv beschäftigt, die volle Ausgestaltung seiner Entdeckung, seiner ausgesprochenen Absicht entgegen, nicht selbst in die Hand genommen zu haben scheint.

Auf dem Gebiete der einfachen Pyroniumverbindungen war der erste Fortschritt die Feststellung der Tatsache, daß Dimethylpyron Methylsulfat addiert[1]) und daß dadurch die Basizität des Komplexes bedeutend erhöht wird. Die so erhaltene Salzreihe, welche ich zuerst in Anlehnung an die Formel des Dimethylpyronchlorhydrats von Collie und Tickle formulierte,

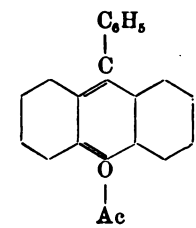
XXXVIII



XXXIX



XL



indem ich allerdings auch gleichzeitig die aus der A. Wernerschen Auffassung der Pyronsalze sich ergebende

[1]) Kehrmann und Duttenhöfer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1299 (1906).

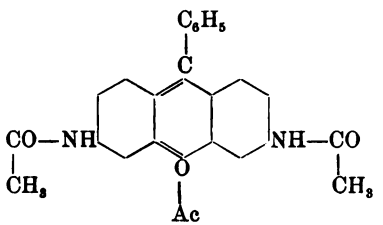
Digitized by Google

Formel nicht als ausgeschlossen ansah (Form. XXXVIII und XXXIX), zeichnet sich vor den Salzen des Pyrons und Dimethylpyrons durch weit größere Wasserbeständigkeit aus. Das Jodid (Form. XXXIX) löst sich in Wasser unzersetzt und diese Lösung reagiert neutral auf Lackmus. Während ich zuerst, wie gesagt, die Collie-Ticklesche Formulierung vorzog, hat Adolf von Baeyer später[1]) nachgewiesen, daß die Wernersche Formulierung die richtige ist.

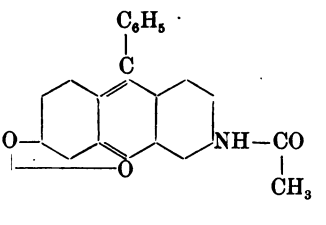
Innerhalb der Gruppe der Xanthenderivate ist die von H. Decker und Bünzly[2]) 1904 ausgeführte Synthese der Phenylxanthoniumsalze (Form. XL) grundlegend geworden; der Stammkörper der großen Klasse der Rosamine, Rhodamine und ringförmigen Phtaleine. Von diesen wird noch weiter unten die Rede sein.

Die Synthese des einfachsten Rosamins[3]) gelang nach dem Vorgang von O. Doebner und von K. Heumann aus Benzotrichlorid und Acetylmetaamidophenol. Der Farbstoff wird hierbei als Diacetylderivat erhalten (Form. XLI).

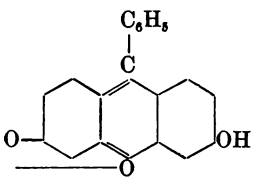
XLI



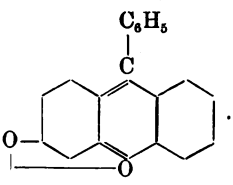
XLII



XLIII



XLIV



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2931 (1904).

[3]) Kehrmann und Dengler, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3440 (1908).

Digitized by Google

Gleichzeitig entsteht noch die Verbindung Form. XLII. Aus dieser erhielt man durch Verseifen, Diazotieren und Verkochen das sogenannte Resorzinbenzein (Form. XLIII) Doebners, hingegen durch Entamidieren den Körper Form. XLIV, welcher Phenylfluoron genannt und als das Chromogen des Resorzinbenzeins und dessen Carbonsäure, des Fluoresceins erkannt wurde.

Dasselbe Phenylfluoron erhielten andererseits Decker und von Fellenberg[1]) aus Methoxyphenylxanthonium, welches sie, ausgehend von Methoxyxanthon mittelst Phenylmagnesiumbromid dargestellt hatten, durch Abspalten des Methyls. Damit war die Brücke von den Xanthoniumverbindungen zu den Rosaminen geschlagen, letztere als 3,6-Diaminophenylxanthoniumderivate charakterisiert und ihre orthochinoide Formulierung genügend motiviert. Wegen der Analogie mußten demnach auch die Pyronin- und Rhodaminsalze orthochinoid formuliert werden. Hiermit stimmt überein, daß die Salze des Diacetylrosamins den Phenylxanthoniumsalzen so ähnlich sind, daß sich eine gleichartige Formelgebung rechtfertigt. Endlich gelang es, aus Resorcinbenzein und Fluorescein durch erschöpfende Methylierung mit Methylsulfat die sehr merkwürdigen Salze des 3,6-Dimethoxyphenylxanthoniums und des 3,6-Dimethoxyphenylxanthoniumcarbonsäureesters darzustellen.[2])

Besonders die letzteren sind in Wasser ohne Hydrolyse löslich, entsprechen also einer recht starken Base.

Daß diese Folgerung durchaus richtig war, hat eine mit A. Bohn durchgeführte Versuchsreihe[3]) gezeigt, welche nicht nur zur Entdeckung krystallisierter, wasserlöslicher Oxoniumcarbonate, sondern sogar zur Darstellung der freien Oxoniumbasen (Form. XLV) führte, die in wäß-

[1]) Diese Annalen **356**, 312 (1907).

[2]) Kehrmann und Dengler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 870 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 3052 (1914).

Digitized by Google

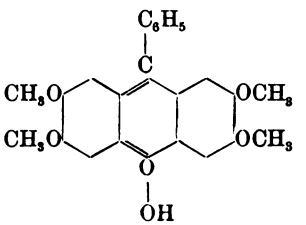
riger Lösung alkalisch reagieren und CO_2 aus der Luft aufnehmen.

Die Rosamine und damit die Pyronine und Rhodamine stehen danach zu den Carboxoniumsalzen in denselben Beziehungen, wie die Safranine und Induline zu den Azoniumsalzen.

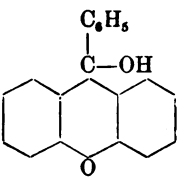
Es fragte sich nun, ob auch hier Anhaltspunkte zur Annahme desmotroper Umlagerungen erkennbar wären, ob demnach die Pyronine usw. auch im parachinoiden Zustande entsprechend derjenigen Formulierung, welche vor der Entdeckung der Carboxoniumsalze die allgemein gebräuchliche war, existieren könnten.

In dieser Hinsicht sind zunächst die folgenden Tatsachen und Schlußfolgerungen wichtig.

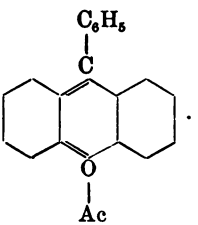
XLV



XLVI



XLVII



Phenylxanthydrol (Form. XLVI) löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz unter Bildung des einsäurigen Sulfats des Phenylxanthoniums (Form. XLVII).

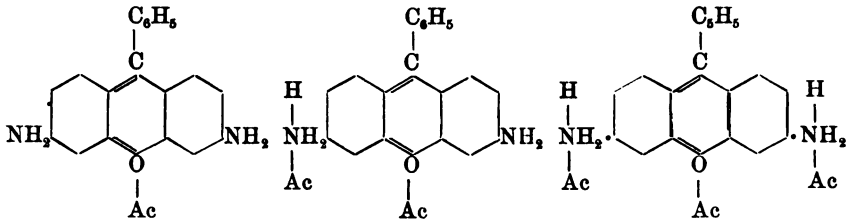
Diese Lösung wird auf Zusatz von rauchender Schwefelsäure nicht verändert, was beweist, daß nur eine Salzreihe existiert. Sie zeigt besonders im Ultraviolett ein charakteristisches Spektrum.

Hingegen gibt das einfachste Rosamin drei Salzreihen; das einsäurige Salz, in wäßriger oder schwachsaurer Lösung, ist konzentriert orangerot bis blutrot (Form. XLVIII), verdünnt rosafarben mit sehr intensiver grüner Fluorescenz; das zweisäurige ist orangegelb, auch

Digitized by Google

in dünner Schicht *ohne* Rotstich und fluoresciert sehr schwach, das dreisäurige, welches man nur in rauchender Schwefelsäure beobachtet, ist genau wie das einsäurige Phenylxanthonium gefärbt und zeigt fast identische Absorption.

XLVIII



blutrotes, stark grün fluorescierendes einsäuriges Salz

orangegelbes, zweisäuriges Salz

gelbes, stark grün fluorescierendes dreisäuriges Salz

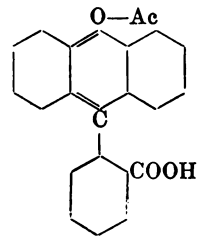
Man wird also schließen, daß das dreisäurige Salz des Rosamins ein orthochinoides Carboxoniumsalz ist, während zur sicheren Beurteilung der Konstitution des ein- und zweisäurigen Salzes bisher alle Anhaltspunkte fehlen. Die Darstellung von Imidbasen der Pyronin- und Rosaminreihe ist bisher nicht ausgeführt worden; man erhält statt solcher nur die durch Umlagerung leicht entstehenden farblosen nicht chinoiden Carbinolpseudobasen.

Die Einführung der Carboxylgruppe in den am C gebundenen Phenylrest, welche für die Rhodamine und Fluoresceine charakteristisch ist, ändert nur sehr wenig an dem optischen Verhalten des Phenylxanthoniums, denn die Lösung von Fluoran in konzentrierter Schwefelsäure (Form. XLIX), die das einsäurige Sulfat der Phenylxanthoniumcarbonsäure enthält, gibt im wesentlichen dieselbe Absorptionskurve, welche nur teilweise etwas flacher ist, und zeigt fast genau denselben Farbton von Gelb, mit grüner Fluorescenz.

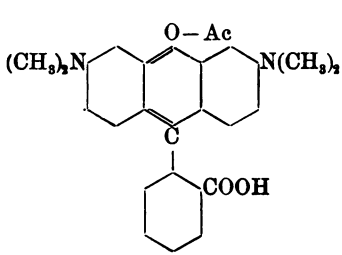
Das Tetramethylrhodamin (Form. L) gibt normalerweise drei Salzreihen und zwar intensiv blaurote, stark

Digitized by Google

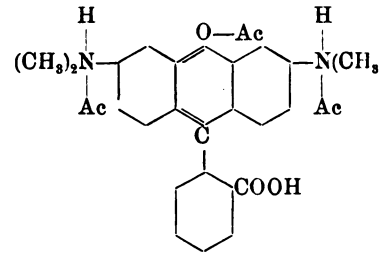
XLIX



L



einsäuriges



dreisäuriges

Salz des Rhodamins

rot fluorescierende einsäurige Salze, orangerote, nicht fluorescierende, zweisäurige und endlich gelbe, grün fluorescierende dreisäurige Salze.

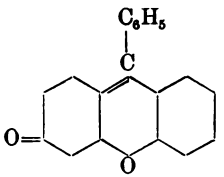
Während man hier aus denselben Gründen, wie beim einfachsten Rosamin, in betreff der Konstitution der einsäurigen und zweisäurigen Salze noch nichts Bestimmtes aussagen kann, ist das dreisäurige Salz zweifellos orthochinoides Carboxoniumsalz. Immerhin mag bemerkt werden, daß die Farben der ein- und zweisäurigen Rosamin- und Rhodaminsalze mit der Annahme orthochinoider Formeln *nicht* im Widerspruch stehen, während dieses im Gegenteil der Fall ist bei den Safraninen, Thioninen und den Azoxinfarbstoffen.

Führt man in die Moleküle des Phenylxanthoniums und dessen Carbonsäure in Parastellung zum Fundamentalkohlenstoff ein oder zwei Hydroxylgruppen ein, so kommt in chemischer Hinsicht das neue Moment hinzu,

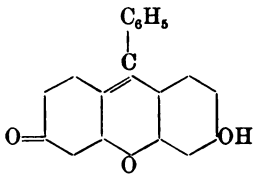
Digitized by Google

daß jetzt farbige Anhydridbasen auftreten, die Zusammensetzung und Charakter von parachinoiden Körpern haben. Der einfachste, bekannte, hierher gehörige Körper ist das bereits erwähnte Phenylfluoron, für welches Decker und v. Baeyer die parachinoide Formel LI

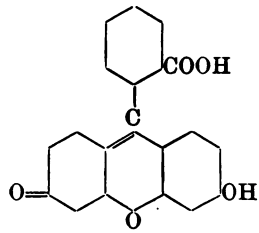
LI



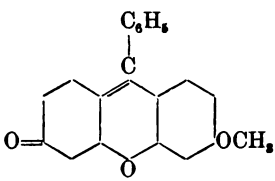
LII



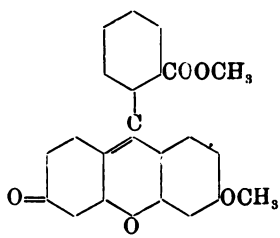
LIII



LIV



LV



befürwortet haben. Ich schließe mich heute dieser Ansicht an, da der Körper den Indonen vollkommen in seinem chemischen Verhalten entspricht. Man muß dann konsequenterweise dieses auch für Resorcinbenzein (Form. LII) und Fluorescein gelten lassen, wenigstens für diejenige Form des letzteren Körpers, die dem Resorcinbenzein entspricht (Form. LIII).

Der Monomethyläther des Resorcinbenzeins (Form. LIV) ist das volkommene Ebenbild des Phenylfluorons, ebenso der Monoätherester des Fluoresceins (Form. LV). Beide sind in Alkalien unlöslich und geben nur mit starken Säuren Salze. Diese sind jedenfalls Oxoniumsalze, da diese Körper keinen Stickstoff enthalten, und sehr wahrscheinlich Carboxoniumsalze, da sie sich spektroskopisch den orthochinoiden Salzen des 3,6-Dimethoxyphenylxan-

Digitized by Google

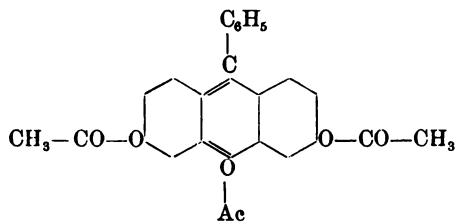
thoniums und dessen Carboxylmethyläther aufs engste anschließen.[1])

Führt man in das Phenylfluoron eine Amidogruppe in Parastellung zum Fundamentalkohlenstoff ein, so tritt normalerweise Farbenvertiefung nach Rot auf. Im übrigen wird an der Natur der Anhydridform der Base nichts geändert; sie ist sehr beständig, zeigt keine Neigung zum Übergang in die Carbinolform und ist in Alkalien unlöslich. Man kann aus dem Mitgeteilten schließen, daß, während die Oxyderivate in ortho- und parachinoiden Formen existieren, es bisher an der Kenntnis von Tatsachen fehlt, um dieses auch für die Amidoverbindungen bestimmt zu beweisen.

Es ist in diesem Zusammenhange der Ort, mit einigen Worten auf den Inhalt einer Mitteilung von v. Braun und Aust[2]) über die Konstitution des Pyronins einzugehen.

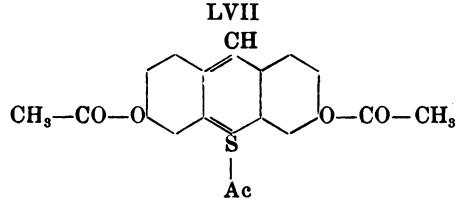
Diese Forscher meinen zunächst, daß der Umstand, daß das gelbe Diacetylrosamin und das orangegelbe Di-

LVI



,

LVII



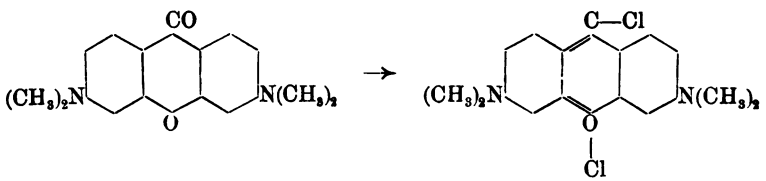
[1]) Die spektroskopische Untersuchung der Carboxoniumfarbstoffe ist gemeinsam mit den Herren Speitel und Grandmougin in Angriff genommen und schon ziemlich weit gediehen. Die Resultate werden an anderer Stelle im einzelnen mitgeteilt werden.

[2]) v. Braun und Aust, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 989 (1916).

Digitized by Google

acetylthiopyronin, welche sie, wie ich, für orthochinoide Carboxonium- bzw. Carbothoniumsalze ansehen (Form. LVI und LVII), durch Verseifen der Acetaminogruppen ihre Farben in Orangerot bzw. Scharlachrot vertiefen, am einfachsten durch Umlagerung in parachinoide Formen zu deuten wäre.

Diese Ansicht ist nicht haltbar, da bekanntlich ganz allgemein auch in solchen Fällen, wo von strukturellen Änderungen gar keine Rede ist, der Übergang von Acetamido in Amido von Farbvertiefung begleitet ist. Ich vermag ferner nicht einzusehen, warum die genannten Forscher die Umwandlung des Tetramethyldiamidoxanthons durch Phosgen im Sinne folgender Formeln für ausgeschlossen zu halten scheinen?



Ich kann in den von ihnen mitgeteilten an sich interessanten Tatsachen einen Beweis für die parachinoide Konstitution der einsäurigen Pyroninsalze nicht erkennen. Die Frage ist nach wie vor noch nicht spruchreif.

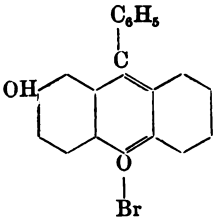
Führt man in das Phenylxanthonium eine oder zwei Hydroxylgruppen in Parastellung zum Ringsauerstoff ein, so treten neue eigenartige Erscheinungen auf.

Die Monooxyverbindung entsteht nach Decker und Kropp[1]) in Gestalt ihres schön roten Oxoniumbromids (Form. LVIII) durch Verseifen des entsprechenden Methoxyphenylxanthoniums mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Sie ist in Wasser unter teilweiser Hydrolyse löslich, wobei sich farbloses Carbinol ausscheidet. Alkalien bewirken keinerlei Färbung.

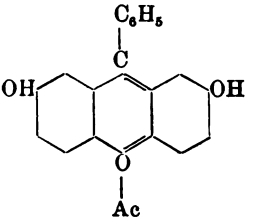
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 578 (1909).

Digitized by Google

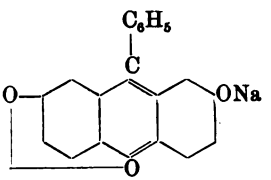
LVIII



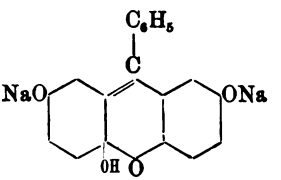
LIX



LX



LXI



Die Dioxyverbindung hingegen, das sogenannte Hydrochinonbenzein, welches sich gegenüber starken Säuren wie die Monooxyverbindung verhält und schön rote wasserlösliche Oxoniumsalze (Form. LIX) bildet, wird mit wenig Alkali intensiv violett und dann langsam durch überschüssige Lauge entfärbt. Zur Erklärung dieser Erscheinung habe ich[1]), da eine parachinoide Formulierung hier nicht wahrscheinlich ist, früher angenommen, daß der Körper hier in der farbigen Form des Phenolats eines Oxoniumphenolbetains vorliege (Form.LX) oder auch vielleicht einer Chinolform entspräche (Form. LXI).

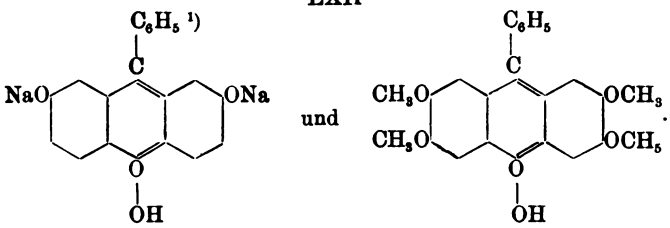
Die Feststellung der Tatsache, daß freie Carboxoniumbasen als solche in wäßriger Lösung existieren können, gibt aber jetzt eine ganz neue plausible Erklärung an die Hand, nämlich die, daß es sich hier um ein Phenolat der Dioxyphenylxanthonium*base* handelt (Form. LXII). Ebenso wie Methoxyle die Beständigkeit dieser Basen begünstigen, sollten dieses auch O-Na-Gruppen tun können (Form. LXII).

---

[1]) Diese Annalen **372**, 337 (1910).

Digitized by Google

LXII

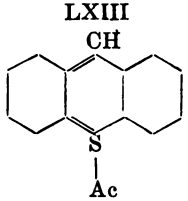


existieren in wäßriger Lösung.

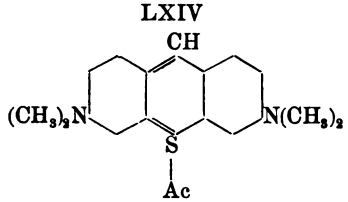
Carbothioniumverbindungen.

Hierher gehörige Farbstoffe sind erst in recht geringer Zahl bekannt. Während von Werner[2]) durch Einwirkung von Thioxanthydrol auf Mineralsäuren die intensiv orangerot gefärbten Salze der einfachen Carbothioniumreihe (Form. LXIII) erhalten worden sind, hatte schon längere Zeit vorher Sandmeyer[3]) aus Schwefelsesquioxyd und Tetramethyldiamidodiphenylmethan die violettroten Salze des Tetramethylthiopyronins dargestellt (Form. LXIV).

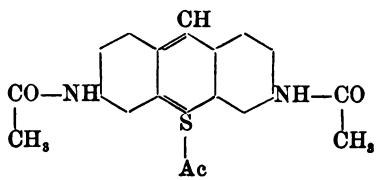
LXIII



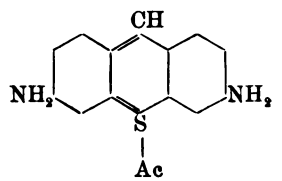
LXIV



LXV



LXVI



Das einfachste Thiopyronin (Form. LXVI) ließ sich unter Anwendung der Sandmeyerschen Methode zwar

[1]) Auch eine parachinoide Form ist hier denkbar.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3311 (1901).
[3]) D. R. P. 65739 (Geigy & Co).

Digitized by Google

nicht direkt aus Diamidodiphenylmethan, wohl aber aus dessen Diacetylderivat bereiten[1]), wobei zuerst Salze der Form. LXV entstehen, die durch Verseifen das Endprodukt ergeben.

Wenn es auch bisher unmöglich scheint, direkte Beweise für die ortho- oder parachinoide Konstitution der einzelnen Farbstoffsalze beizubringen, so muß doch aus der Tatsache, daß diese Thioverbindungen, abgesehen von der farbvertiefenden Wirkung, welche der Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel auch hier zur Folge hat, den analogen Carboxoniumderivaten ganz ähnlich sind, geschlossen werden, daß auch hier beide Formen auftreten und miteinander konkurrieren werden.

In systematischer Hinsicht wird man daher beide Gruppen vorläufig gleichartig behandeln und von den bekannten orthochinoiden Stammsalzen abzuleiten haben.

Ehe ich zur Besprechung der Cyanpyronine übergehe, mag es mir gestattet sein, an dieser Stelle meiner Genugtuung darüber Ausdruck zu geben, daß die Kenntnis der Natur der tertiären Oxoniumverbindungen, wie sie zuerst in den Azoxonium-, dann in den Carboxoniumsalzen vorlagen, Herrn Willstätter die Aufklärung der Konstitution der roten und blauen Pflanzenfarbstoffe erheblich erleichtert hat.

Ich darf die schönen Erfolge dieses Chemikers wohl als eine wertvolle Bestätigung dafür ansehen, daß ich den richtigen Weg gegangen bin.

Cyanpyronine und Cyanacridine.

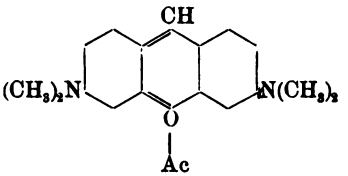
Paul Ehrlich und L. Benda[2]) haben in einer wichtigen Arbeit nachgewiesen, daß die aus Pyronin und Trypaflavin (Formeln) durch Einwirkung von Cyankalium gebildeten Leukocyanide (Formel) sich mit Hilfe von Eisenchlorid zu einer bisher unbekannten Klasse von Farb-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 290 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1931 (1913).

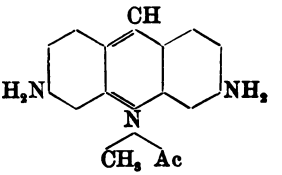
Digitized by Google

stoffen oxydieren lassen, die an Stelle der Gruppe $\overset{\diagup\diagdown}{C}—H$ die Gruppe $\overset{\diagup\diagdown}{C}—C\equiv N$ enthalten (Formeln siehe weiter unten).

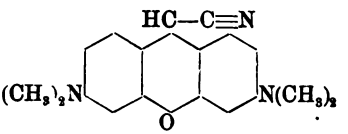
Interessanterweise hat hier die Einführung von $C\equiv N$ an Stelle von Wasserstoff einen ganz auffallend starken farbvertiefenden Einfluß auf die Nuance, indem das rote Pyronin fast genau den grünblauen Farbton des Capriblau, das gelbe Trypaflavin die scharlachrote Farbe des Safranins annimmt, und endlich das orangefarbene Acridiniumorange F. Ullmanns tiefviolett wie Echtneutralviolett wird.

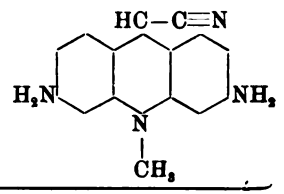


Pyronin

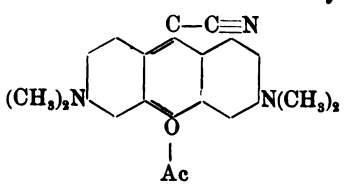


Trypaflavin

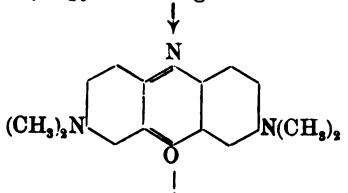




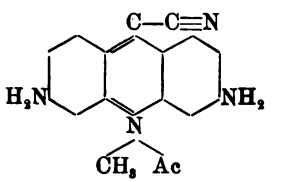
Leukocyanide



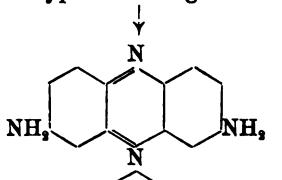
Cyanpyronin ist gefärbt wie



grünlichblau

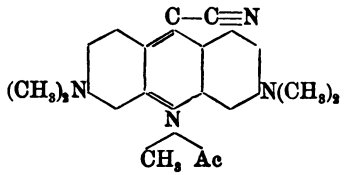


Cyantrypaflavin ist gefärbt wie

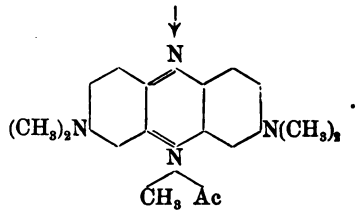


scharlachrot

Digitized by Google



Cyanacridiniumorange ist gefärbt wie



violett

Man kann, wie die Entdecker ausführen, zur Erklärung entweder annehmen, daß die Gruppe C—C≡N als Chromophor fast genau wie N in den Azoxin- und Azoniumfarbstoffen wirkt, *was übrigens unter allen Umständen zutrifft*, oder, daß diese enorme Verschiebung des Farbtons durch einen Konstitutionswechsel hervorgerufen sei, in dem Sinne, daß, während die Pyronin- und Acridiniumsalze orthochinoid seien, die Cyanfarbstoffe parachinoid geworden seien.

Ich möchte nun schon jetzt darauf hinweisen, daß die genauer untersuchten einsäurigen Salze der Safranine und der Oxazinfarbstoffe aus der Gruppe des Capriblaus wohl sicher parachinoid sind, wie ja in den vorhergegangenen Kapiteln eingehend begründet wurde, und daß man schon deswegen die so ähnlichen Cyanfarbstoffe als einsäurige Salze a priori ebenfalls für parachinoid halten darf.[1])

Fraglich ist nur, wie teilweise bereits betont wurde, die Konstitution der einsäurigen Pyronine und Acridine.

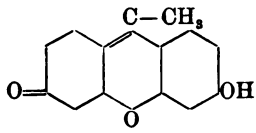
[1]) Wie Ehrlich und Benda richtig bemerken, könnten die mehrsäurigen Salze sehr wohl orthochinoid sein. Es wird Mittel geben, hierfür den Beweis zu liefern.

Digitized by Google

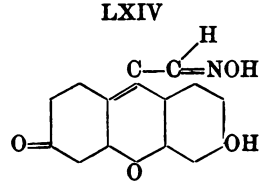
Um das Problem der Beantwortung näher zu bringen, habe ich, im Einverständnis mit Herrn Dr. L. Benda, gemeinsam mit Herrn M. Sandoz das vergleichende Studium der Absorptionsspektra der neuen Farbstoffe begonnen und hoffe davon wichtige Aufschlüsse. Die Resultate sollen später mitgeteilt werden.

Heute möchte ich nur noch auf eine frühere Beobachtung[1]) hinweisen, die sich im Lichte der Arbeit von Ehrlich und Benda etwas anders ausnimmt als früher; ich meine die Beobachtung, daß das orangefarbene C-Methyloxyfluoron (Form. LXIII)

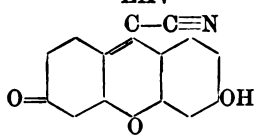
LXIII



LXIV

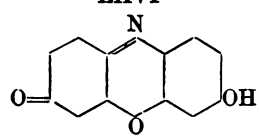


LXV



+ H_2O

LXVI



durch Salpetrigsäure in ein rotes Nitrosoderivat verwandelt wird, dessen alkalische Lösung prachtvoll bläulichrot ist und intensiv ziegelrote Fluorescenz zeigt.

Dieses vermeintliche Nitrosoderivat verhält sich nun gegenüber starken Laugen genau wie Cyanpyronin; es wird in Blausäure und 3,6-Dioxyxanthon gespalten. Berücksichtigt man ferner, daß die Farbe dieses Körpers fast genau mit derjenigen des Nietzkischen Resorufins übereinstimmt, so wird man zu der Überzeugung gedrängt, daß der Körper gar kein Nitrosoderivat, sondern ein naher Verwandter des Cyanpyronins sei, daß er also nicht die früher angenommene Formel LXIV, sondern vielmehr die Formel LXV habe. Ein solcher Körper muß in der Tat

[1]) Diese Annalen **372**, 349 (1910).

Digitized by Google

nach Analogie mit dem Cyanpyronin fast genau die Farbe des Resorufius besitzen (Form. LXVI).

Es sollen Versuche zur Beantwortung dieser Frage angestellt werden.

V Acridiniumverbindungen (Acridinfarbstoffe).

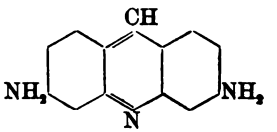
Die meisten der bisher untersuchten Acridinfarbstoffe sind Aminoderivate des Acridins und des C-Phenylacridins. Sie sind dem Phenazin und nicht dem Phenazonium analog, wie z. B. 3,6-Diaminoacridin und die verschiedenen Marken von Acridingelb, Acridinorange, die Benzoflavine und Phosphine.

Dem Phenazonium entsprechen hingegen die besonders von F. Ullmann und seinen Schülern untersuchten Acridiniumverbindungen.

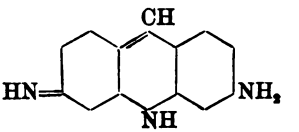
Die Frage, ob derartige Körper ortho- oder parachinoid konstituiert seien, ist vor einigen Jahren von E. Grandmougin und K. Smirous[1]) etwas eingehender untersucht und diskutiert worden. Den von ihnen gezogenen Schlüssen kann ich mich in den wesentlichen Hauptpunkten anschließen. A priori ist ja denkbar, daß hier ganz ähnliche, wenn nicht die gleichen Verhältnisse sich finden könnten, wie bei den Azinen.

So konnte man darüber diskutieren, ob z. B. die Base des von L. Benda dargestellten einfachsten Acridingelbs der Formel LXVII oder LXVIII entspräche. In der Acridiniumreihe sind für die Base des von demselben Forscher studierten Trypaflavins die Formeln LXIX oder LXX möglich und auch die Salze könnten sowohl ortho- wie parachinoid sein.

LXVII

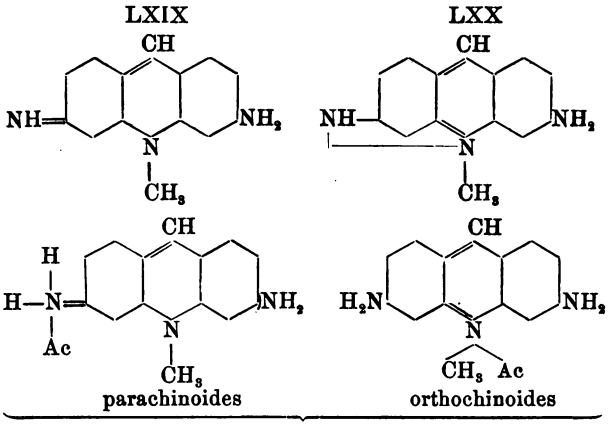


LXVIII



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3425 (1913).

Digitized by Google



einsäuriges Salz des Trypaflavins.

Grandmougin und Smirous kamen zu dem Resultat, daß sowohl para- wie orthochinoide Formen existieren. Die dreisäurigen Salze beider untersuchten Basen sind sicher orthochinoid, denn sie zeigen die gleichen Absorptionsverhältnisse, wie die amidfreien Stammkörper, hingegen scheinen einige einsäurige Salze, insbesondere das violette Monodiazosalz des Diaminacridins parachinoid zu sein. Für die orangegelbe, leider noch nicht analysierte Imidbase des Trypaflavins kann nach unseren heutigen Kenntnissen kaum eine andere als die parachinoide Formel in Betracht kommen. Den parachinoiden Imidbasen in der Acridiniumreihe entsprechen übrigens Anhydride von Oxyacridiniumbasen, welche vollkommen den Indonen der Azoniumreihe in sämtlichen Eigenschaften analog sind und von welchen im folgenden die Rede sein soll.

Interessante Ergebnisse haben nämlich einige Versuche über Acridiniumverbindungen geliefert, die ich gemeinsam mit A. Stépanoff und Zd. Matusinski durchzuführen Gelegenheit hatte.

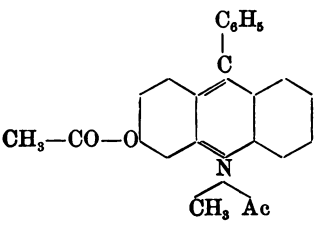
Mit Matusinski[1]) wurde durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf 3-Acetoxyphenylacridin das methyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3498 (1912).

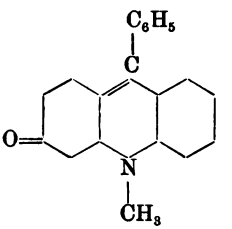
Digitized by Google

schwefelsaure Salz des 3-Acetoxy-C-phenylmethylacridiniums (Form. LXXI) dargestellt, welches durch Erwärmen mit Laugen unter Abspaltung des Acetyls in N-Methyl-C-phenylisoacridon (Form. LXXII) übergeht. Dieser Körper ist in jeder Hinsicht den Indonen, Azoxonen und Azthionen analog. Insbesondere gleicht er sehr dem sog. Rosindon (Form. LXXIII) von O. Fischer und E. Hepp. Man wird daher, mit Rücksicht auf das in Kapitel I Gesagte, diese Substanz parachinoid schreiben, während ihre Salzlösungen in konzentrierten Säuren wegen ihrer Übereinstimmung mit entsprechenden Lösungen des C-Phenyl-N-methylacridiniums zweifellos orthochinoid sind.

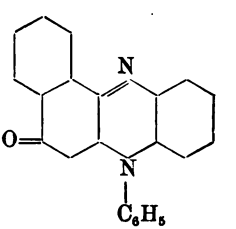
LXXI



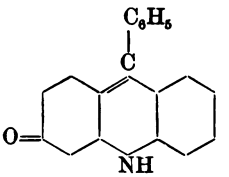
LXXII



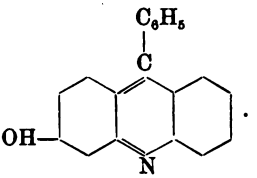
LXXIII



Übrigens existiert das 3-Oxy-9-phenylacridin in zwei Formen, einer gelben vom Schmelzp. 264°, welche bei höherer Temperatur stabil ist und einer roten, bei Zimmertemperatur stabilen vom Schmelzp. 135°. Wahrscheinlich ist die rote Modifikation wegen der Übereinstimmung der Farbe mit derjenigen des Isoacridons parachinoid und die gelbe orthochiniod.



rot



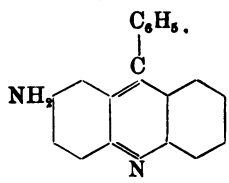
gelb

A. Hantzsch würde wohl hier einen Fall von „Chromoisomerie“ erkennen. Wie man sieht, kommt

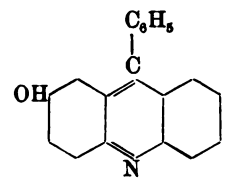
Digitized by Google

man auch ohne Anwendung dieses Wortes zu einer befriedigenden Erklärung der Beobachtungen. Gemeinsam mit A. Stépanoff[1]) wurde das 2-Aminophenylacridin und das entsprechende Hydroxylderivat untersucht (Form. LXXV). Ersteres ist als Base gelbgrün fluorescierend und wird wohl orthochinoid sein (Form. LXXIV),

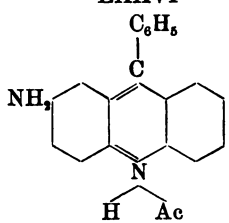
LXXIV



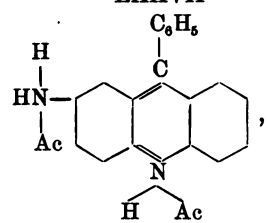
LXXV



LXXVI



LXXVII



es liefert gelblichrote einsäurige und gelbe, schwach grün fluorescierende zweisäurige Salze, welche ebenfalls wohl orthochinoid sein werden (Form. LXXVI und LXXVII). Ihre Farben stimmen genau mit der Theorie überein, und beweisen insbesondere unwiderleglich, daß die Bildung der einsäurigen Salze aus der Base *nicht* durch Neutralisation der Amidogruppe, sondern durch Salzbildung am chromophoren Ringstickstoff stattfindet, während in den zweisäurigen Salzen auch die Amidogruppe Säure addiert hat.

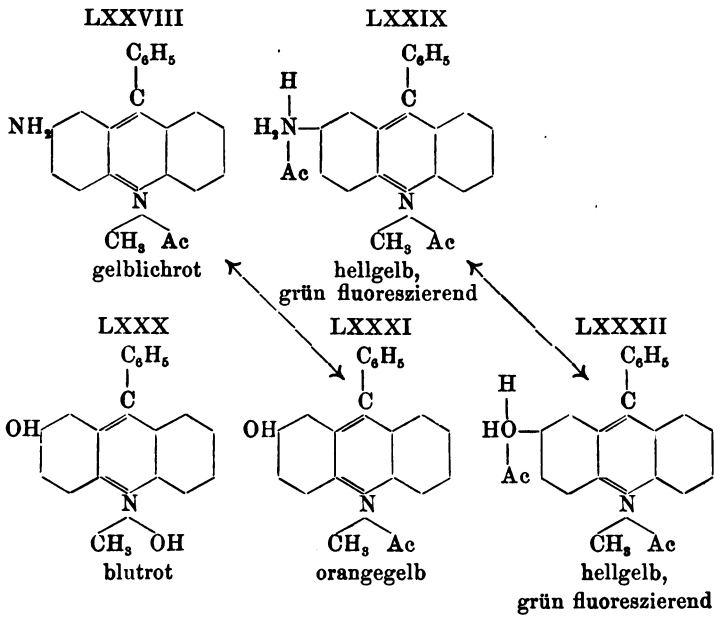
Aus den Acetylderivaten des Amino- und des Oxyacridins wurden durch Addition von Dimethylsulfat die entsprechenden Methylacridiniumsalze dargestellt. Die Salze des 2-Aminomethylphenylacridiniums sind genau so gefärbt wie diejenigen des 2-Aminoacridins, werden demnach ebenfalls orthochinoid sein; die einsäurigen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4133 (1908).

Digitized by Google

(Form. LXXVIII) sind gelblichrot, die zweisäurigen (Form. LXXIX) gelb mit grüner Fluorescenz, dreisäurige scheinen nicht zu existieren.

Hingegen sind die einsäurigen Salze des 2-Oxymethylphenylacridiniums orangegelb ohne Fluorescenz. *Es existieren hier auch zweisäurige gelbe, grün fluorescierende Salze.* Sie sind vielleicht orthochinoid (Form. LXXX, LXXXI, LXXXII). Sehr wichtig ist die Tatsache, daß die den Salzen des 2-Oxymethylphenylacridiniums entsprechende *Base* in freiem Zustande existiert. Sie bildet dunkelrote, im Wasser lösliche bronzeglänzende Nadeln und entspricht, bei 100° getrocknet, der Zusammensetzung eines Azoniumhydrats. Die Farbe der wäßrigen Lösung ist ein klein wenig bläulicher, wie diejenige der einsäurigen *Salze* des Aminokörpers.



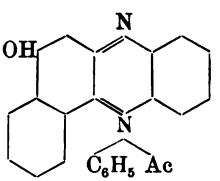
Diese Farbenbeziehungen weisen mit Bestimmtheit darauf hin, daß die blutrote Base eine richtige Azoniumbase ist. Sie löst sich übrigens leicht schon in ganz

Digitized by Google

verdünnten Säuren unter Salzbildung und die orangegelben einsäurigen Salze sind wasserbeständig.

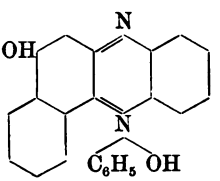
In den zweisäurigen Salzen muß es die Hydroxylgruppe sein, welche das zweite Säuremolekül bindet[1]*;* sie muß demnach hier beträchtliche basische Eigenschaften besitzen. Wir werden übrigens sehen, daß dieses *dann oft* der Fall ist, wenn die Hydroxylgruppe in Parastellung zum Azoniumstickstoff steht. Es sind besonders einige Tatsachen der Chemie der Azoniumkörper, welche dieses zu beweisen scheinen und die hier anschließend diskutiert werden sollen. Kocht man die mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Grünfärbung versetzte wäßrige Lösung von 9-Amidophenylisonaphthophenazonium einige Zeit, so wird die Amidogruppe glatt durch Hydroxyl ersetzt und man erhält das blutrote einsäurige Sulfat des neuen Körpers (Form. LXXXIII).[2])

LXXXIII



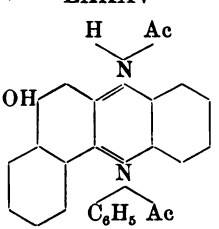
blutrotes einsäuriges Salz

LXXXIV



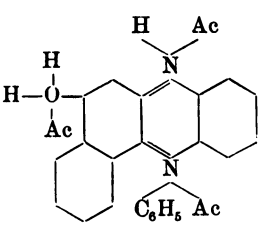
grünlichblaue Base

LXXXV



grünes dichroitisches zweisäuriges Salz

LXXXVI



braunrotes dreisäuriges Salz

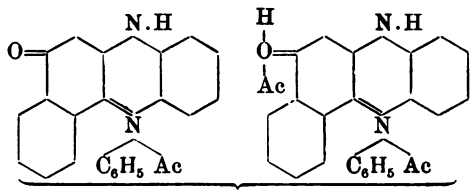
[1]) Oder bei Annahme parachinoider Formeln der Chinonsauerstoff.

[2]) Diese Annalen **290**, 280 (1896).

Digitized by Google

Die diesem Salze entsprechende Base bildet grünlichblaue wasserlösliche Krystalle, deren Zusammensetzung der Form. LXXXIV der Oxyazoniumbase entspricht. Sie liefert *drei* Salzreihen, nämlich blutrote einsäurige, dichroitische, in dünner Schicht grün, in dickerer purpurrot erscheinende zweisäurige und endlich braunrote dreisäurige; letztere nur mit schwach rauchender Säure. Auch hier ist die einfachste Erklärung die, daß die Hydroxylgruppe an der Salzbildung der mehrsäurigen Salze beteiligt sei, wie es die Form. LXXXVI zeigt. Das dreisäurige Salz stimmt optisch genau mit dem zweisäurigen braunroten Sulfat des Phenylisonaphthophenazoniums überein, was durch die orthochinoide Formel wiedergegeben wird; hingegen könnten das ein- und zweisäurige Salz auch parachinoid sein (Form. LXXXVII), was mit ihrer Farbe ebensogut harmoniert.[1])

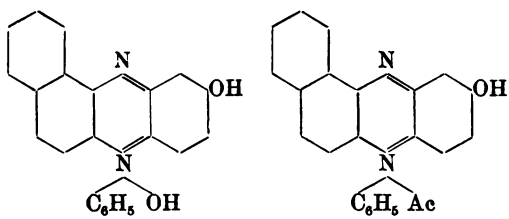
LXXXVII



parachinoide Formen der ein- und zweisäurigen Salze

In ganz entsprechender Weise gibt die in wäßriger Lösung blauviolette Oxyazoniumbase der Formel LXXXVIII[2])

LXXXVIII



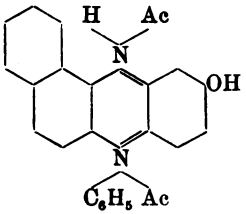
blauviolette Base

orangegelbes einsäuriges Salz

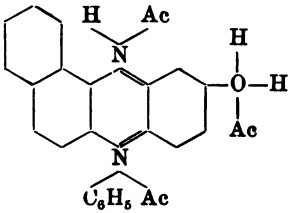
[1]) Die Frage wird noch eingehender zu untersuchen sein.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 472 (1908).

Digitized by Google



grünliches zweisäuriges Salz



violettrotes dreisäuriges Salz

orangegelbe einsäurige, dichroitische, in dünner Schicht grünliche, in dicker violette zweisäurige und violettrote dreisäurige Salze, für welche ganz dieselben Überlegungen gelten, wie für die soeben diskutierten Isomeren (vgl. die vorsteh. Formeln).

In systematischer Hinsicht wird man wie bisher sämtliche Acridinfarbstoffe, sei es vom orthochinoiden Acridin, sei es vom Acridinium, ableiten und die parachinoiden Formen als spezielle Fälle behandeln.

Schlußwort.

Es konnte nicht meine Absicht sein, in den vorausgegangenen Zeilen sämtliche bekannten Substanzen und Tatsachen, welche die cyclischen Chinonimidfarbstoffe betreffen, zu erwähnen und die Namen aller Forscher zu zitieren, welche auf diesem Gebiete tätig gewesen sind. Das müßte vielmehr einer erschöpfenden Monographie vorbehalten werden, deren Abfassung eben auf Grund des jetzt vorhandenen Überblicks wesentlich leichter sein würde als bisher.

Um das der Arbeit gesteckte Ziel zu erreichen, mußte ich mich darauf beschränken, in erster Linie diejenigen Tatsachen hervorzuheben, welchen die Bedeutung von notwendigen Gliedern in der laufenden Kette des Fortschritts unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete zukommt.

Dieses Ziel, nämlich die Grundlagen eines einheitlichen und übersichtlichen Systems der ringförmigen Chinonimidfarbstoffe zu geben, ist, wie ich wohl hoffen darf, völlig erreicht worden.

Lausanne, 24. August 1916.

Org. Laboratorium der Universität.

Digitized by Google

Über Aminohydrazine.

[5. Mitteilung.[1])]

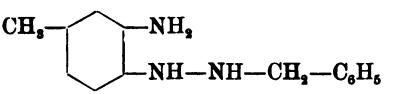
Über das 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazin;

von *Hartwig Franzen* und *Coelestin Mondlange.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

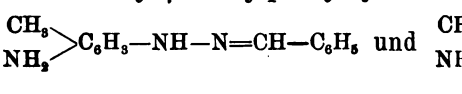
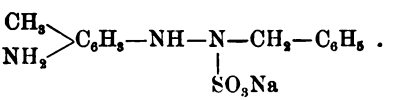
(Eingelaufen am 27. Juni 1916.)

In der 3. Mitteilung[2]) konnte der eine von uns gemeinschaftlich mit Berthold von Fuerst zeigen, daß sich das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin durch eine Reihe von interessanten Reaktionen, die alle auf der leichten Spaltbarkeit der Bindung N—N beruhen, auszeichnet. Merkwürdig war an dem Körper noch seine gelbe Eigenfarbe und die Fähigkeit, intensiv gefärbte Salze zu liefern. Um zu prüfen, ob diese letzteren Eigenschaften den o-Amino-β-benzylphenylhydrazinen ganz allgemein zukommen, haben wir das 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazin



dargestellt.

Benzyliden-2-nitro-4-methylphenylhydrazin wird zunächst in ammonikalisch-alkoholischer Lösung mit Natriumhydrosulfit reduziert, wobei nebeneinander das Benzyliden-2-amino-4-methylphenylhydrazin und das 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazinsulfosaure Natrium

 und 

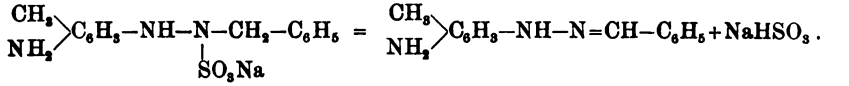
entstehen.

[1]) 4. Mitteilung, diese Annalen 412, 35 (1916).

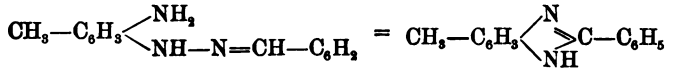
[2]) Diese Annalen 412, 14 (1916).

Digitized by Google

Letzteres wird bei der Behandlung mit Säuren nicht wie alle anderen phenylhydrazinsulfosauren Salze zu Schwefelsäure und dem entsprechenden Phenylhydrazin hydrolisiert, sondern spaltet schweflige Säure ab, wobei Benzyliden-2-amino-4-methylphenylhydrazin entsteht.



Dieses ist natürlich nicht zu fassen, da es ebenso wie das Benzyliden-o-aminophenylhydrazin[1]) außerordentlich säureempfindlich ist und sofort in Methylphenylbenzimidazol und Ammoniak zerfällt.



Das Benzyliden-2-amino-4-methylphenylhydrazin, welches neben dem sulfosauren Salz entsteht, erleidet die eben erwähnte Umlagerung durch Säuren schon leicht in der Kälte.

Durch Reduktion mit Natriumalmagam wird das Hydrazon in das 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazin verwandelt. Der Körper bildet ebenso wie das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin *intensiv gelbe* Nädelchen. Seine verdünnt alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure eine tief fuchsinrote Färbung an, die mit Alkalien wieder verschwindet. Auch das 2-amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazinsulfosaure Natrium ist *gelb* gefärbt und vermag intensiv gefärbte Säuresalze zu bilden, denn es löst sich in kalter verdünnter Schwefelsäure leicht mit tief violettroter Farbe. *Gelbe Eigenfarbe und das Vermögen, intensiv gefärbte Salze zu bilden, scheint also eine allgemeine Eigensehaft der o-Amino-β-benzylphenylhydrazine zu sein.*

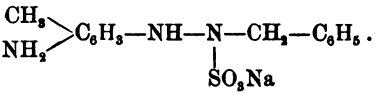
Leider waren die Ausbeuten an 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazin so schlecht, daß Derivate nicht dargestellt und die Säure- und Hitzespaltung nicht studiert

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 909 (1907).

Digitized by Google

werden konnten; das soll später an einem anderen analogen Körper geschehen.

2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazinsulfosaures Natrium,



40 g Benzyliden-2-nitro-4-methylphenylhydrazin werden mit 800 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, 200 ccm alkoholisches Ammoniak hinzugegeben und unter heftigem Turbinieren eine Lösung von 120 g Natriumhydrosulfit in 500 ccm Wasser einfließen gelassen; das Hydrazon geht vollständig in Lösung und seine rotbraune Farbe schlägt in ein helles Citronengelb um. Von den Salzmassen wird heiß abfiltriert und das Fitrat in 4 Liter ammoniakhaltiges Wasser eingerührt, wobei allmählich ein gelber flockiger Niederschlag ausfällt, dessen Abscheidung durch Zusatz von konz. Kochsalzlösung beschleunigt wird. Der getrocknete hellgelbe Niederschlag ist ein Gemisch von 2-amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazinsulfosaurem Natrium und Benzyliden-2-amino-4-methylphenylhydrazin. Zur Trennung der beiden Körper werden 13 g des Gemisches mit 150 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und das nicht gelöste sulfosaure Salz heiß abfiltriert. Ausbeute 7 g. Aus Alkohol hellgelbe Blättchen, die scharf bei 211° schmelzen.

0,3043 g gaben 33,8 ccm Stickgas bei 26° und 758 mm Druck.
0,3132 g „ 34,7 „ „ „ 24° „ 757 „ „
0,2351 g „ 0,1500 $BaSO_4$.
0,3497 g „ 0,2186 $BaSO_4$.
0,2900 g „ 0,0600 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_3N_3SNa$	Gef.	
N	12,76	12,63	12,67
S	9,74	8,76	8,58
Na	6,99	6,70	—

Digitized by Google

Heiße verdünnte Schwefelsäure und 2-amino-4-methyl-β-benzyl-phenylhydrazinsulfosaures Natrium.

55 g sulfosaures Salz wurden mit 55 ccm $^n/_2$-Schwefelsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, wobei es unter heftiger Schwefeldioxydentwicklung mit tief violettroter Farbe sofort in Lösung ging. Bald schlug die Farbe in ein schmutziges Braun um und gleichzeitig schieden sich reichliche Mengen dunkler Krystalle ab. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und in viel Ammoniakwasser eingerührt, wobei ein schmutziggelber Niederschlag ausfiel. Aus Benzol umkrystallisiert feine graue Nädelchen, die bei 240° schmolzen. Schmelzpunkt und Analyse zeigten, daß Methylphenylbenzimidazol (Benzenyl-3,4-toluylendiamin) vorlag.

0,2384 g gaben 28,0 ccm Stickgas bei 20° und 743 mm Druck.
0,2334 g „ 26,8 „ „ „ 18° „ 759 „ „

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gef.	
N	13,46	13,38	13,44

Die Mutterlauge von den dunklen Krystallen wurde etwas eingedampft, alkalisch gemacht und mit Dampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Letzteres wurde mit Salzsäure eingesäuert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heißem absolutem Alkohol behandelt, wobei der größte Teil als farbloses, krystallines Pulver zurückblieb. Es konnte in Form von Platinsalmiak als Chlorammonium identifiziert werden (gef. Pt 42,85 Proz., ber. 43,91 Proz.). Das alkoholische Filtrat vom Chlorammonium hinterließ beim Eindampfen nur sehr wenig einer dunkelbraunen amorphen Masse. Toluylendiamin und Benzylamin, die sich in größerer Menge gebildet haben müßten, wenn die Sulfogruppe als Schwefelsäure abgespalten worden wäre (siehe die dritte Mitteilung), dürften also höchstens in Spuren vorhanden sein.

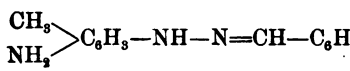
Es lag nun immerhin noch die Möglichkeit vor, daß diese beiden Basen als Sulfate in der direkt ausgefallenen dunklen Krystallmasse vorhanden waren. Um auch hier

Digitized by Google

ihre Abwesenheit sicher zu stellen, wurde die Krystallmasse bei einem zweiten Versuch einige Zeit mit Natriumacetatlösung geschüttelt. Dadurch wird das Methylphenylbenzimidazolsulfat in die unlösliche freie Base verwandelt, während ev. vorhandenes Toluylendiamin und Benzylamin als Acetate in Lösung gehen müssen. Das Filtrat vom Methylphenylbenzimidazol wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die saure Lösung zur Trockne eingedampft. Der braungelbe krystalline Rückstand bestand wieder zum allergrößten Teil aus Chlorammonium.

Die saure Hydrolyse der 2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazinsulfosäure verläuft also ausschließlich so, daß schweflige Säure abgespalten wird und primär Benzyliden-2-amino-4-methylphenylhydrazin entsteht.

Benzyliden-2-amino-4-methylphenylhydrazin,



Aus dem heißen wäßrigen Filtrat vom sulfosauren Salz fallen beim Erkalten gelbe Flocken des Hydrazons aus. Aus Alkohol große glänzende, goldgelbe Blättchen, die bei 167° schmelzen. Aus 13 g Gemisch 3 g Hydrazon.

0,2852 g gaben 0,7816 CO_2 und 0,1862 H_2O.
0,2607 g „ 42,4 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.
0,2872 g „ 0,7888 CO_2 und 0,1841 H_2O.
0,2640 g „ 43,0 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$	Gef.	
C	74,66	74,71	74,51
H	6,77	7,25	7,10
N	18,66	18,81	18,72

Kalte verdünnte Salzsäure und Benzyliden-2-amino-4-methylphenylhydrazin.

Eine heiße Lösung von 2 g Hydrazon in 80 ccm Alkohol wurde unter kräftigem Rühren in 250 ccm auf −10° abgekühlte 10prozentige Salzsäure eingetragen. Unter Steigerung der Temperatur auf +8° bildete sich

Digitized by Google

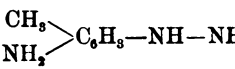
neben sehr wenig Niederschlag eine schwach rötliche Lösung. Nach 12 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich 0,8 g eines krystallinen Körpers abgeschieden. Aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, farblose krystalline Masse. Die Analyse zeigte, daß salzsaures Methylphenylbenzimidazol vorlag.

0,2124 g gaben 19,8 ccm Stickgas bei 15° und 751 mm Druck.
0,2318 g „ 21,4 ccm „ „ 18° „ 760 „ „

	Ber. für $C_{14}H_{13}N_2Cl$	Gef.	
N	11,48	10,92	10,83

In der Mutterlauge ließ sich Ammoniak nachweisen.

2-Amino-4-methyl-β-benzylphenylhydrazin,



25 g Hydrazon, in 300 ccm siedendem Alkohol gelöst, werden innerhalb einer Stunde mit 250 g 3prozentigem Natriumalmagam versetzt und noch 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit ist das Natriumamalgam verbraucht, die Lösung aber noch fast ebenso intensiv gelb gefärbt, wie am Anfang. Nun wird vom Quecksilber abgegossen, mit $1^1/_2$ Liter vorher ausgekochtem Wasser versetzt und 100 ccm Kochsalzlösung hinzugefügt, worauf sich das Reduktionsprodukt als braungelber Niederschlag abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Braungelbe Blättchen, die bei 85° schmelzen. Ausbeute 7,6 g, 30 Proz. der Theorie. Zum Umkrystallisieren werden die 7,6 g in 13 ccm siedendem Alkohol gelöst; die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem dicken Brei feiner Nädelchen; man saugt ab, wäscht mit wenig eiskaltem Alkohol und trocknet im Vakuumexsiccator. Feine intensiv gelbe Nädelchen, die bei 87° schmelzen. Das Umkrystallisieren ist mit großen Verlusten verknüpft; aus 7,6 g Rohprodukt werden nur 2 g des reinen Stoffs erhalten.

Digitized by Google

0,2319 g gaben 0,6276 CO_2 und 0,1542 H_2O.
0,2178 g „ 34,8 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.
0,2325 g „ 0,6295 CO_2 und 0,1555 H_2O.
0,2201 g „ 34,8 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{17}N_3$	Gef.	
C	74,00	73,78	73,81
H	7,48	7,37	7,39
N	18,50	18,54	18,42

Der Körper ist in heißem Alkohol außerordentlich leicht mit intensiv gelber Farbe löslich; auch in andern organischen Lösungsmitteln löst er sich leicht mit derselben Farbe. Wird seine kalte verdünnte alkoholische Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Mineralsäure versetzt, so färbt sie sich sofort intensiv fuchsinrot. Das Hydrazon gibt unter denselben Umständen keine Färbung. Der Körper ist sehr wenig haltbar; er färbt sich bald braun und verwandelt sich dann unter Ammoniakentwicklung in eine schmierige braune Masse.

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXX.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 13. November 1916.)

I. Über das Verhalten des Pinolhydrats bei der Reduktion und über einige mit Dihydropinolhydrat isomere Glykole.

(Mitbearbeitet von *Kurt Pelikan.*)

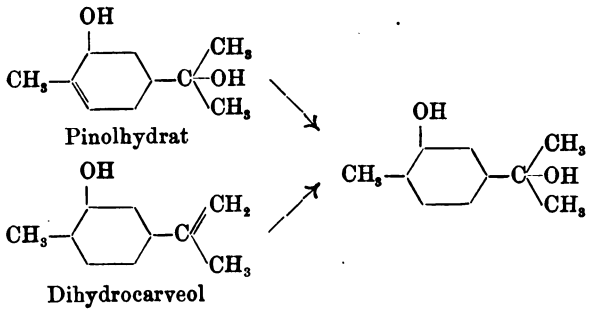
Früher wurde schon darauf hingewiesen[1]), daß das durch Wasserstoffzufuhr an Pinolhydrat[2]) gewonnene

[1]) Diese Annalen **380**, 161 (1911).

[2]) Beiläufig sei erwähnt, daß man zu i-Pinolhydrat auch gelangen kann, wenn man α-Terpineoldibromid mit 2prozentiger Kali-

Digitized by Google

Dihydropinolhydrat identisch sein sollte mit dem durch Wasseranlagerung an Dihydrocarveol gewinnbaren 2,8-Menthandiol:



Diese — auf Annahme der Richtigkeit der üblichen Pinolhydratformel begründete — Voraussicht hat aber keine Bestätigung gefunden. Während aus i-Pinolhydrat (Schmelzp. 131°) ein Glykol (Dihydropinolhydrat) vom Schmelzp. 139—141° erhalten wurde, schmilzt das i-Glykol aus Dihydrocarveol bei 108—109°.

Der Vergleich ist nun zunächst auf die *aktiven* Modifikationen der Verbindungen übertragen.

Von rechtsdrehendem Pinolhydrat (Sobrerol) stand mir ein Präparat zur Verfügung, das ich der Güte der Firma Schimmel & Co. verdanke. Es schmolz bei 148 bis 149°.

S = 0,4983, L (Alkohol) = 6,5656, d = 0,8290, p = 7,05 Proz. t = 20°, l = 1dm, α = + 8° 15′, $[\alpha]_D$ = + 141° 16′.

Die Reduktion dieses Sobrerols wurde in methylalkoholischer Lösung nach Paal durchgeführt.

Das so gewonnene aktive gesättigte Glykol $C_{10}H_{18}(OH)_2$ schmolz bei 158 bis 159° und erwies sich als *linksdrehend.*

S = 0,4312, L = 7,7410, d = 0,8239, p = 5,276 Proz., t = 20°, l = 1dm, α = − 1° 45′, $[\alpha]_D$ = − 40° 26′.

---

lauge einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur auf der Schütteimaschine durchschüttelt und die erhaltene filtrierte Lösung auschloroformiert. (Ad. Hallstein, Inaug.-Diss. Göttingen 1913, 7.)

Digitized by Google

0,1894 g gaben 0,4835 CO_2 und 0,2017 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	69,70	69,62
H	11,71	11,91

Das schon früher dargestellte, durch Hydratation von aktivem Dihydrocarveol entstehende gesättigte Glykol $C_{10}H_{18}(OH)_2$ schmilzt dagegen bei 113—114°. Auch durch sein viel geringeres Krystallisationsvermögen und hinsichtlich der größeren Löslichkeit weicht das Glykol vom gut krystallisierten aktiven Dihydropinolhydrat ganz wesentlich ab.

Es besteht also tatsächlich eine sehr große Eigenschaftsdifferenz zwischen den als identisch vorausgesetzten Präparaten, sowohl den aktiven als auch den inaktiven.

Um diese Verhältnisse möglichst zu klären, sind nun erneute Versuche angestellt, die, obgleich sie noch nicht ganz abgeschlossen sind, kurz mitgeteilt werden sollen. Sie beziehen sich in erster Linie auf das Verhalten des Pinolhydrats bei der Reduktion und auf das des Dihydropinolhydrats.

Bei der Behandlung des Pinolhydrats mit freiem Wasserstoff unter Mitwirkung von kolloidalem Palladium bei Abwesenheit freier Säure (Paal) trat gleichzeitig mit der Reduktion eine *Nebenreaktion* in die Erscheinung, die ganz entsprechend früher schon[1]) beobachtet war, nämlich die, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur kolloidales Palladium leicht *wasserabspaltend* auf ungesättigte Glykole einwirkt, unter primärer Entstehung eines ungesättigten einwertigen Alkohols, der dann weiter zu *gesättigtem einwertigen* Alkohol reduziert wird.

Das macht sich bei der Verwendung von Pinolhydrat schon dadurch bemerklich, daß die ganz geruchlose Lösung von Pinolhydrat während des Fortschreitens der Reduktion einen terpineolartigen Geruch annimmt.

Als eine etwas größere Menge i-Pinolhydrat reduziert wurde, gelang es, einen durch Destillation mit Wasser-

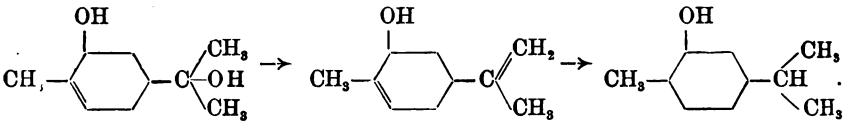
[1]) Diese Annalen **392**, 60 (1912).

Digitized by Google

dampf leicht aus der Reaktionsmasse abtrennbaren Alkohol zu isolieren, der sich als *Tetrahydrocarveol* erwies. Die Identifizierung erfolgte durch Überführung in *Tetrahydrocarvon* (Carvomenthon)-*Semicarbazon*, Schmelzp. 174° (Mischprobe).

Diese Erfahrung hinsichtlich des Verhaltens von Pinolhydrat zeigt aufs neue, *daß man ungesättigte Glykole bei Gegenwart von kolloidalem Metall nicht immer glatt zu gesättigten Glykolen reduzieren kann.*

In unserem Falle kann unter gleichzeitiger Dehydratation und Reduktion der Vorgang nach dem Schema verlaufen:



Die Entstehung von Tetrahydrocarveol aus Pinolhydrat darf als ein neuer Beweis dafür gelten, *daß im Pinolhydrat ein Hydroxyl in Stellung 2 steht.*

Diese Feststellung ist um so beachtenswerter, als nicht nur die eingangs erwähnten Tatsachen, sondern noch ein ganz anderes unerwartetes Verhalten des Dihydropinolhydrats geeignet war, Zweifel zu erwecken, ob die Stellung der beiden Hydroxyle im Pinolhydrat richtig bestimmt sei.

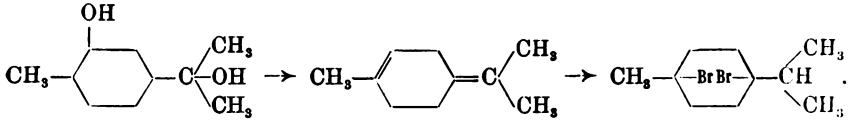
Wird nämlich bei 139° schmelzendes *Dihydropinolhydrat* mit Eisessigbromwasserstoff übergossen, so lösen sich die Krystalle zunächst langsam auf. Bei geeigneter Konzentration krystallisiert dann aus der Lösung ein Bromid aus, das am besten direkt abgesaugt wird. Man kann aber auch die einen Tag sich selbst überlassene Mischung in Eiswasser gießen und so das feste Bromid gewinnen.

Dies Bromid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 58° und erwies sich *identisch mit Terpinendibromhydrat* (Mischprobe).

Digitized by Google

Bei Anwendung von aktivem Dihydropinolhydrat entstand dasselbe bei 58° schmelzende inaktive Dibromid.

Den Verlauf der Reaktion kann man sich — durch die intermediäre Bildung von Terpinolen hindurch — durch folgende Formelbilder verdeutlichen:



Dihydropinolhydrat — Terpinolen — Terpinendibromhydrat

Hervorzuheben ist: einmal, daß *Menthandiol-2,8 aus Dihydrocarveol* diesen Übergang *nicht* aufwies, und weiter, daß er sich nicht beobachten ließ, wenn Dihydropinolhydrat statt mit Eisessigbromwasserstoff mit Eisessigchlorwasserstoff in Berührung gebracht wurde. In letzterem Falle konnte kein festes Terpinendichlorhydrat zur Abscheidung gebracht werden. Man muß aber berücksichtigen, daß bei der Umsetzung Gemenge von Dihalogeniden entstehen können und daß Mischungen von Dihydrochloriden gewöhnlich einen sehr niedrigen Schmelzpunkt aufweisen. Daraus könnte sich der negative Befund erklären.

Eine weiter zu erwähnende Erfahrung ist die, daß man in den letzten Mutterlaugen aus der Krystallisation des bei der Reduktion von i-Pinolhydrat entstehenden Produkts neben dem bei 139—140° schmelzenden Dihydropinolhydrat eine nur sehr langsam erstarrende und wegen ihres geringen Krystallisationsvermögens schwer zu reinigende Substanz findet, die bei etwa 104 bis 106° schmilzt.

0,1654 g gaben 0,4234 CO_2 und 0,1767 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	69,69	69,79
H	11,70	11,94

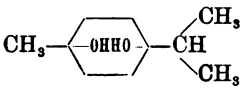
Die Zusammensetzung ist also die des Dihydropinolhydrats. Der Habitus der Substanz erinnert jedoch viel mehr an den des aus Dihydrocarveol erhältlichen bei 108—109° schmelzenden Menthandiols. Die Präparate scheinen aber doch nicht identisch zu sein.

Digitized by Google

Da das Menthandiol-2,8 mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt und es daher in verschiedenen stereoisomeren Modifikationen existenzfähig sein muß, ist auch versucht worden, ob man, vom Carvon ausgehend, durch Abänderung der Bildungsbedingungen[1]) nicht zu verschiedenen Glykolen würde gelangen können. Das hat sich aber nicht verwirklichen lassen, wohl deshalb, weil das Ausgangsmaterial, das Carvon selbst, nur *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom einschließt.

Anderseits war es wünschenswert, das Dihydropinolhydrat mit anderen, in bezug auf die Hydroxyle stellungsisomeren Glykolen zu vergleichen, da ein Irrtum bezüglich der angenommenen Hydroxylstellung immerhin möglich ist.

Unter Berücksichtigung der Entstehung von Terpinendihydrobromid aus Dihydropinolhydrat kam in erster Linie das *1,4-Menthandiol*



in Betracht. Dies auf verschiedenen Wegen aus Terpinenabkömmlingen dargestellte inaktive Glykol[2]) ähnelt im Schmelzpunkt (137—138°) zwar sehr dem i-Dihydropinolhydrat, es ist von diesem aber völlig verschieden. Außerdem ist es infolge seines ganz symmetrischen Baues in aktiven Modifikationen nicht existenzfähig, während ja aktives Dihydropinolhydrat bekannt ist (s. oben). Man

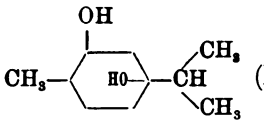
[1]) Statt an Dihydrocarveol direkt Wasser anzulagern, ist zunächst Carvon hydratisiert worden (s. auch Knoevenagel und Samel, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 677 [1906]), dann wurde das so erhaltene ungesättigte Oxyketon sowohl direkt mit Natrium in alkoholischer Lösung zum gesättigten Glykol reduziert, als auch durch Wasserstoffanlagerung nach Paal zunächst in das gesättigte Oxyketon verwandelt und dieses dann in den zugehörigen zweiwertigen Alkohol übergeführt. Es wurde dabei aber schließlich immer dasselbe Glykol erhalten, das auch durch direkte Wasseranlagerung an Dihydrocarveol sich bildete.

[2]) Diese Annalen **350**, 156 (1906); **356**, 200 (1907); **357**, 64 (1907).

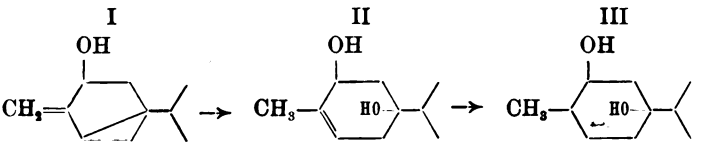
Digitized by Google

wird sich aber erinnern, daß ein zweites, auch als 1,4-Menthandiol (Terpin) anzusprechendes Glykol (Schmelzp. 116—117°, dargestellt aus Ascaridol)[1]) bekannt geworden ist, daß bei diesem Terpin also auch stereoisomere (cis- und trans-) Formen auftreten, wie sie beim 2,8-Menthandiol natürlich ebenfalls zur Erklärung der festgestellten Tatsachen angenommen werden können.

Weiter war mit Dihydropinolhydrat das

2,4-Methandiol  (III) zu vergleichen.

Dies Glykol wurde durch Reduktion aus *Sabinenglykol* (II) herzustellen gesucht, das man seinerseits aus Sabinol (I) durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure glaubt erhalten zu haben.[2])



Das auf a. a. O. beschriebenem Wege dargestellte ungesättigte Glykol siedete unter 12 mm bei 154—156°. Es wurde unter Zusatz von Methylalkohol nach Paal reduziert, die noch ungesättigten Anteile fortoxydiert und das nach dem Filtrieren der Flüssigkeit auschloroformierte Produkt im Vakuum rektifiziert.

Die bei 9 mm zwischen 135—140° übergehende Substanz erstarrte vollständig. Sie ließ sich aber wegen der großen Löslichkeit in Solventien, aus denen sie immer wieder *ölig* herauskam, nicht umkrystallisieren.

Der Schmelzpunkt der bloß abgepreßten Masse lag bei 93—94°.

---

[1]) Diese Annalen **392**, 61, 66 (1912).

[2]) Diese Annalen **360**, 100 (1908). Die Formel für dieses ungesättigte Glykol kann allerdings noch nicht als völlig sichergestellt gelten.

Digitized by Google

0,1598 g gaben 0,4097 CO_2 und 0,1662 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	69,69	69,92
H	11,70	11,62

Ob die vorgenommenen Reaktionen in dem angenommenen Sinn und ohne Umlagerungen verlaufen sind, ob in dem neuen gesättigten Glykol also wirklich 2,4-Menthandiol vorliegt, kann zwar noch nicht mit Sicherheit behauptet werden, es ist nach dem gleich zu erörternden Verhalten aber als sehr wahrscheinlich anzunehmen. Jedenfalls weichen seine Eigenschaften von denen des Dihydropinolhydrats wesentlich ab.

Um einen Einblick in die Natur des gesättigten Glykols aus Sabinenglykol zu erhalten, wurde es mit schwach Wasser entziehenden Mitteln behandelt.

Gleiche Mengen von dem Glykol und krystallisierter Oxalsäure wurden in einem Rundkolben mit der fünffachen Menge Wasser übergossen, etwas erwärmt und dann mit Wasserdampf destilliert. Es ging, wie zu erwarten war, ein Gemenge über, das in üblicher Weise isoliert und fraktioniert wurde.

Der unter gewöhnlichem Druck zwischen 172—182° siedende Vorlauf (d_{20} = 0,866) bestand aus Kohlenwasserstoff, der die *Terpinen*reaktion gab (Bildung von Nitrosit, Schmelzp. 155°) und dem etwas eines nach Cineol riechenden Produkts beigemengt war.

Die unter 16 mm zwischen 107—109° übergehende Hauptfraktion bestand aus einem *ungesättigten Alkohol* von folgenden Eigenschaften:

Siedep. 219—221°, d_{22} = 0,9250, n_D = 1,4790.

	Ber. für $C_{10}H_{17}OH$	Gef.
M	47,16	47,27

0,1530 g gaben 0,4365 CO_2 und 0,1644 H_2O.

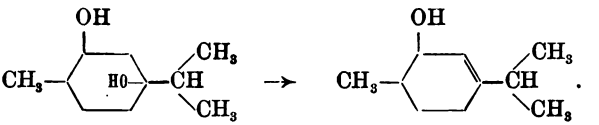
	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,87	77,78
H	11,77	12,01

Bei der *Oxydation* mit Chromsäure lieferte der Alkohol *Carvenon* (Semicarbazon, Schmelzp. 200—202°, Oxa-

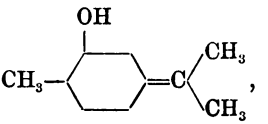
Digitized by Google

minooxim, Schmelzp. 161—163°), bei der *Reduktion* (nach Paal) gab der Alkohol *Tetrahydrocarveol* (nachgewiesen durch Oxydation zu *Carvomenthon*, Semicarbazon, Schmelzpunkt 174°, Oxim, Schmelzp. 105°).

Diese Reaktionen stimmen gut zu der Annahme, daß man es in dem gesättigten Glykol wirklich mit 2,4-Menthandiol zu tun hat. Denn dies Glykol wird das tertiär gebundene Hydroxyl leicht abspalten und dabei könnte das auf anderem Wege sonst nicht darstellbare *Carvenol*, Δ^3-Menthenol-2 entstehen:



Das oben mitgeteilte Verhalten des beschriebenen ungesättigten Alkohols und dessen Konstanten sprechen auch ganz für die Richtigkeit dieser Annahme. Eine andere Beobachtung weist dagegen darauf hin, daß in dem Alkohol das $\Delta^{4(8)}$-*Menthenol*-2,



wohl jedenfalls mit enthalten ist. Bei der Oxydation des Präparats mit Permanganat wurde nämlich das Auftreten von *Aceton* beobachtet (nachgewiesen durch Bildung des Phenylsemicarbazons, Schmelzp. 155—156°). Das $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-2 kann aus dem 2,4-Menthandiol durch Wasserabspaltung ebensogut entstehen wie Carvenol. Es wird durch Bindungsverschiebung jedoch in jenes übergehen können, namentlich bei der ausgesprochenen Neigung der Äthylenbindung, sich in die Nähe des Sauerstoffs zu stellen, was ja auch bei der leichten Umwandlung von Dihydrocarvon zu Carvenon und von Isopulegon zu Pulegon zum Ausdruck kommt. Jedenfalls darf man erwarten, daß eine solche Bindungsverschiebung bei der Oxydation des $\Delta^{4(8)}$-Menthenols-2 in sauerer Lösung mit

Digitized by Google

Chromsäure erfolgt und daß dabei Carvenon und nicht das zugehörige Keton mit semicyclischer Bindung erhalten wird.

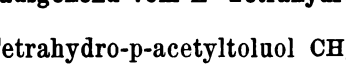
Im Vergleich zum Verhalten des oben besprochenen Glykols verdient es noch Erwähnung, daß auch *i-Bihydropinolhydrat* durch Erwärmen mit Oxalsäure zerlegt wurde. Dabei entstand gleichfalls ein Gemenge, in dem aber ein cineolartig riechendes gesättigtes Oxyd vorherrscht, über dessen Natur noch keine volle Sicherheit gewonnen wurde. Daneben entstand ein ungesättigter Alkohol, der sich mit *Dihydrocarveol* identifizieren ließ. Daß sich 2,8-Menthandiol durch Säuren in ähnlicher Weise spalten läßt, ist schon früher von Rupe[1]) nachgewiesen.

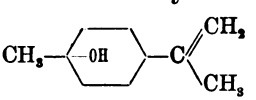
II. Synthese einiger Terpineole und Terpine.

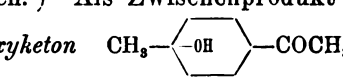
(Mitbearbeitet von *Hans Berthold.*)

Durch die Untersuchungen über das Verhalten der gewöhnlichen, seit lange bekannten Terpineole und Terpine ist die Chemie der alicyclischen Verbindungen besonders gefördert worden. Daher hat ein Studium auch der niederen und höheren Homologen dieser ungesättigten tertiären Alkohole und gesättigten Glykole Interesse, zu deren Kenntnis das Folgende einen Beitrag geben soll.

1. Synthesen, ausgehend vom Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol.

Das Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol  läßt sich bekanntlich durch Oxydation des β-Terpineols



leicht gewinnen.[2]) Als Zwischenprodukt tritt dabei das gesättigte *Oxyketon*  auf. Durch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1723 (1905).

[2]) Diese Annalen **324**, 89 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2151 (1902).

Digitized by Google

Hydratation sollte man aus dem ungesättigten Keton das Oxyketon nach dem früher von mir ausgebildeten Verfahren[1]) zurückbilden können. Das ist auch möglich, die Reaktion verläuft aber langsam und unvollständig, wohl deshalb, weil die Tendenz des Oxyketons, bei Gegenwart von Säure Wasser abzuspalten sehr groß ist und sich das Gleichgewicht wesentlich nach dieser Seite hin einstellt.

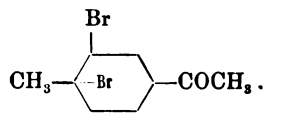
Man mußte einige Gramme Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol mit 4prozentiger Schwefelsäure während 6—8 Wochen schütteln, um den größten Teil in Lösung zu bringen. Dann wurde die Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht, unangegriffenes Keton durch Wasserdampf entfernt und der Rückstand mit Essigester ausgezogen. Das nach Entfernung des Essigesters hinterbleibende Produkt wurde mit Semicarbazidlösung versetzt. Es wurde ein *Semicarbazon* vom Schmelzp. 197—198° erhalten.

0,2098 g gaben 0,4320 CO_2 und 0,1704 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{19}O_2N_3$	Gef.
C	56,29	56,16
H	8,98	9,09

Es lag also das gesuchte Oxyketon vor.

Dibromid des Tetrahydro-p-acetyltoluols,



15 g des ungesättigten Ketons wurden in 90 ccm Eisessig gelöst, unter Abkühlung 17,3 g Brom eingetragen und die Flüssigkeit dann in Eiswasser gegossen. Es fällt ein zum Teil erstarrendes Öl, das von den Krystallen abgepreßt wurde. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol 61°.

0,2121 g gaben 0,2675 AgBr.

	Ber. für $C_9H_{14}OBr_2$	Gef.
Br	53,65	53,67

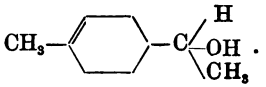
[1]) Diese Annalen **360**, 82ff. (1908).

Digitized by Google

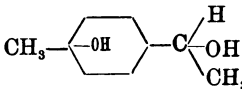
Beim Schütteln des Bromids mit wäßrigem Kali findet kein glatter Austausch von Brom gegen OH statt, vielmehr entstehen bromhaltige Produkte.

Beim Kochen des Dibromids in Eisessiglösung entsteht zwar p-Acetyltoluol, aber in sehr schlechter Ausbeute, da starke Verharzung eintritt.

Bei der Reduktion des Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluols mit nascierendem Wasserstoff entsteht das schon früher beschriebene[1]) niedere Homologe des Terpineols



Beim Schütteln dieses Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich das *Glykol*:



1,8-Dioxymethyl-(1)-äthyl-(4)cyclohexan,

Schmelzp. 94—95°.

0,2202 g gaben 0,5499 CO_2 und 0,2290 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O_2$	Gef.
C	68,29	68,11
H	11,46	11,48

Mit Palladiumwasserstoff gelingt es, den ungesättigten Alkohol in den gesättigten

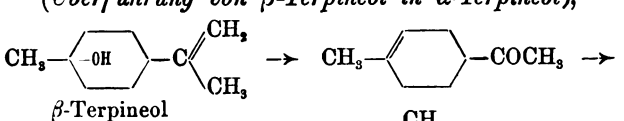
$$CH_3.C_6H_{10}.CHOH.CH_3$$

Oxy(8)-methyl-(1)-äthyl-(4)-cyclohexan, überzuführen. Siedepunkt 203—205°, $d_{17} = 0{,}9110$, $n_D = 1{,}46405$.

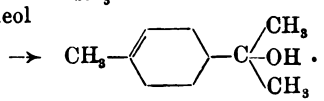
	Ber. für $C_9H_{17}OH$	Gef.
M	42,95	43,01

Der Reduktionsprozeß verläuft langsam.

Synthese von α-Terpineol aus Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol (Überführung von β-Terpineol in α-Terpineol),



β-Terpineol



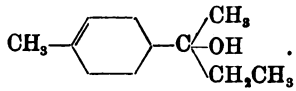
α-Terpineol

[1]) Diese Annalen **324**, 93 (1902).

Digitized by Google

Aus β-Terpineol gewonnenes Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol (s. o.) wurde in bekannter Weise mit Magnesiumjodmethyl in Umsetzung gebracht, die Reaktionsmasse vorsichtig durch Eiswasser zersetzt und dann mit einem Dampfstrom behandelt. Das übergehende Öl wurde fraktioniert. Die bei 218° übergehenden Anteile erstarrten bei Berührung mit einem α-Terpineolkrystall und lieferten beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure *cis-Terpin*. Es war also bei der Reaktion α-Terpineol entstanden.

Synthese von Homo-α-terpineol,



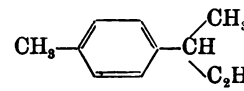
Dies *Homo-α-terpineol* erhält man bei entsprechender Umsetzung von Δ^1-Tetrahydro-p-acetyltoluol mit Magnesiumjodäthyl. Die Verbindung zeigt folgende Eigenschaften:

Siedep.: 235 bis 237°, $d_{20} = 0{,}9390$, $n_D = 1{,}4850$.

	Ber. für $C_{11}H_{19}OH$	Gef.
M	51,76	51,28

I. 0,2337 g gaben 0,6682 CO_2 und 0,2534 H_2O.
II. 0,2017 g „ 0,5764 CO_2 „ 0,2184 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{19}OH$	Gef.	
C	78,50	77,97	77,94
H	11,99	12,13	12,12

Das durch Bromierung in Eisessiglösung dargestellte *Dibromid* $C_{11}H_{19}Br_2OH$ ist ölig. Mit Natriummethylatlösung erwärmt[1]), liefert es ein homologes *Pinol*, das aber (analog wie Pinol in Cymol) sehr leicht in das höhere homologe Cymol (p-Methylbutylbenzol),  (s. unten) übergeht und daher nicht ganz rein herstellbar war, dessen Anwesenheit aber durch Bildung einer Ferricyanwasserstoffverbindung sichergestellt wurde.

Bei der Behandlung mit Permanganat erhält man

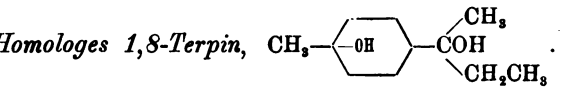
[1]) Vgl. diese Annalen 277, 113 (1893).

Digitized by Google

aus dem Homo-α-terpineol ein Glycerol $C_{11}H_{19}(OH)_3$, das eine zähe Flüssigkeit vorstellt und schwer zu reinigen war. Siedep. 140—150° unter 5 mm.

0,2259 g gaben 0,5460 CO_2 und 0,1905 H_2O.

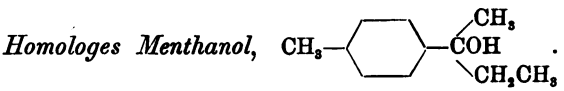
	Ber. für $C_{11}H_{22}O_3$	Gef.
C	65,29	65,92
H	10,97	9,44

Homologes 1,8-Terpin, 

Die durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Terpineol gewonnene Verbindung krystallisiert aus Wasser *wasserfrei* und schmilzt bei 65—67°.

0,2172 g gaben 0,5645 CO_2 und 0,2308 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O_2$	Gef.
C	70,90	70,88
H	11,91	11,89

Homologes Menthanol, 

Die Verbindung wurde durch Reduktion des ungesättigten Alkohols mit Palladiumwasserstoff dargestellt.

Siedep. 106—108° unter 15 mm, 223 bis 225° unter 760 mm, $d_{19} = 0{,}9115$, $n_D = 1{,}4683$.

	Ber. für $C_{11}H_{21}OH$	Gef.
M	52,15	51,88

0,2208 g gaben 0,6307 CO_2 und 0,2594 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O$	Gef.
C	77,56	77,90
H	13,03	13,15

Das *Phenylurethan* wurde nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit dem unscharfen Schmelzp. 115 bis 120° erhalten, war wohl also ein Gemenge.

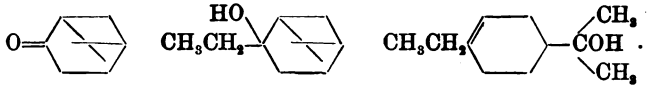
2. Synthesen, ausgehend von Nopinon.

Schon bei anderer Gelegenheit[1]) ist mitgeteilt, daß man vom Nopinon durch Methylnopinol hindurch zu α-Ter-

[1]) Diese Annalen **360**, 88 (1908).

Digitized by Google

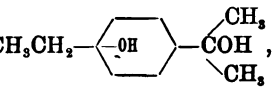
pineol gelangen kann und analog zu homologem α-Terpineol, gemäß dem Vorgang[1]):



Der letztere Alkohol enthält die Äthylgruppe in 1 und ist isomer mit dem vorstehend beschriebenen, bei dem Äthyl in der Seitenkette steht.

Von dem aus Äthylnopinol erhaltenen Terpineol war bisher nur der Siedep. 226—227° bestimmt. Jetzt wurde auch ermittelt $d_{18} = 0{,}943$, $n_D = 1{,}4841$. Schmelzpunkt des Phenylurethans 92—94°.

Ferner wurde daraus das zugehörige *Terpin*,



1,8-Dioxy-äthyl-(1)-isopropyl-(4)-cyclohexan gewonnen. Dies Glykol entsteht in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des Terpineols, reichlicher durch Schütteln des ungesättigten Alkohols mit 5prozentiger Schwefelsäure. Die Hydratation erfolgt langsam, es ist 4—5tägiges Schütteln nötig. Das Terpin krystallisiert mit Wasser und schmilzt bei 75—76°. Viel bequemer kommt man zu demselben Glykol auf dem früher angegebenen Wege[2]), nämlich durch direkte Hydratation von Äthylnopinol.

III. Darstellung homologer Benzolkohlenwasserstoffe aus α-Terpineolen (Menthenolen).

(Mitbearbeitet von *Hans Berthold.*)

Als ein sehr bequemes Verfahren zum Abbau ungesättigter hexacyclischer Ringverbindungen zu *Benzolkohlenwasserstoffen* hat es sich erwiesen, die einfach ungesättigten Alkohole (die Terpineole) in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom zu versetzen, die Lösung bis zum Aufhören der gewöhnlich sehr schnell einsetzenden Brom-

[1]) Diese Annalen **360**, 91 (1908).

[2]) Diese Annalen **357**, 60 (1907).

Digitized by Google

wasserstoffentwicklung zu kochen und den entstandenen Kohlenwasserstoff dann mit Dampf überzutreiben. Nach der Neutralisation des Destillats kann man nötigerweise den abgehobenen Kohlenwasserstoff zur Entfernung ungesättigter Anteile mit verdünntem Permanganat schütteln. Schließlich wird er durch Destillation über Natrium bei gewöhnlichem Druck gereinigt.

Man kann auf diesem Wege zu Benzolhomologen gelangen, die sonst nicht leicht zu synthetisieren sind.

Zum erstenmal ist diese Reaktion von mir mit Adolf Hallstein[1]) am gewöhnlichen α-Terpineol durchgeführt, dann auf Sylveterpineol[2]) und von Hans Berthold[3]) auf die vorstehend beschriebenen Terpineole übertragen.

1. Cymol aus α-Terpineoldibromid.

40 g α-Terpineol wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, unter Eiskühlung langsam 1 Mol. Brom eingetragen und dann unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelrot und nach $^1/_4$ Stunde beginnt lebhaft BrH zu entweichen. Man kocht noch etwa 5 Stunden und verarbeitet das Produkt dann, wie oben angegeben.

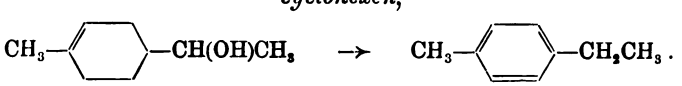
Ausbeute an Cymol 86 Proz. der Theorie. Beobachtete Konstanten für den Kohlenwasserstoff:

Siedep. 174—175°, $d_{20} = 0{,}8575$, $n_D = 1{,}4909$.

2. Meta-Cymol aus Sylveterpineol.

Der Verlauf der Reaktion ist a. a. O. beschrieben.

3. 1,4-Methyläthylbenzol aus Δ^1-Methyl-(1)-oxy-(7)-äthyl-(4)-cyclohexen,



Der durch Kochen des Bromadditionsprodukts aus

[1]) Dessen Inaug.-Diss. Göttingen 1913, S. 8.
[2]) Diese Annalen **399**, 166 (1913).
[3]) Dessen Inaug.-Diss. Göttingen 1914.

Digitized by Google

dem Alkohol erhaltene Kohlenwasserstoff hatte folgende Eigenschaften:

Siedep. 161—162°, $d_{22} = 0{,}862$, $n_D = 1{,}4918$.

	Ber. für C_9H_{12}	Gef.
M	40,24	40,37

Jannasch und Dieckmann[1]) geben als Siedepunkt des Äthyltoluols 161—162° an, ebenso H. Schiff.[2])

4. 1,4-Methyl-isobutyl-benzol aus Homo-α-terpineol,

Der Kohlenwasserstoff wurde nicht nur aus dem Dibromid des Terpineols direkt, sondern auch aus dem aus diesem Dibromid erhaltenen Homopinol (s. oben) durch Kochen mit Schwefelsäure gewonnen und folgende Eigenschaften festgestellt:

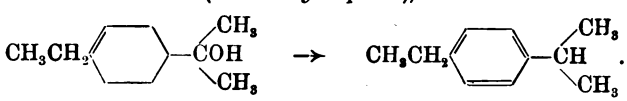
Siedep. 196—197°, $d_{19} = 0{,}8640$, $n_D = 1{,}4917$.

	Ber. für $C_{11}H_{16}$	Gef.
M	49,65	49,67

I. 0,2060 g gaben 0,6716 CO_2 und 0,1973 H_2O.[3])
II. 0,2168 g „ 0,7082 CO_2 „ 0,2194 H_2O.[4])

	Ber. für $C_{11}H_{16}$	Gef. I	Gef. II
C	89,11	88,91	89,09
H	10,89	10,72	11,32

5. 1,4-Äthylisopropylbenzol aus Homo-α-terpineol, (aus Äthylnopinol),



Gefunden für den Kohlenwasserstoff, der schwer ganz rein zu erhalten war:

Siedep. 197—198°, $d_{20} = 0{,}864$, $n_D = 1{,}4846$, M = 49,06.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1514 (1874).
[2]) Diese Annalen 220, 93 (1883).
[3]) Aus dem Terpineol dargestellt.
[4]) Aus dem Pinol dargestellt.

Digitized by Google

P. von der Becke[1]), der den Kohlenwasserstoff nach der Friedel-Craftsschen Methode aus Äthylbenzol und Isopropylbromid aufbaute, gibt den Siedepunkt gleichfalls zu 197—198° an.

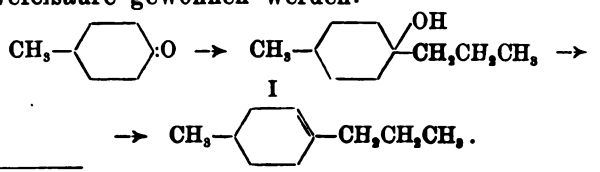
IV. Über Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexenon-(3) und -cyclohexanon-(3).

(Mitbearbeitet von Louis Augspurger.)

Im Anschluß an die kürzlich[2]) mitgeteilten Synthesen cyclischer Ketone sollen hier noch einige Versuche beschrieben werden[3]), die sich auf Gewinnung von Verbindungen beziehen, die eine *Normal*-Propylgruppe enthalten und die in bezug auf ihre Geruchseigenschaften mit solchen verglichen werden sollten, in denen *Isopropyl* vorkommt.

Es zeigte sich dabei, daß die dem Menthon und dem Menthol entsprechenden Verbindungen mit Normalpropyl ganz anderen Geruch besitzen wie jene, daß also die normal- und die iso-Propylgruppe die physiologischen Eigenschaften der Körper in verschiedenem Sinne beeinflussen.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen bildete das *Δ^3-Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyklohexen* (I). Dieser Kohlenwasserstoff kann aus dem schon von Sabatier aus p-Methylcyclohexanon dargestellten Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanol-(4)[4]) durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3193 (1890).

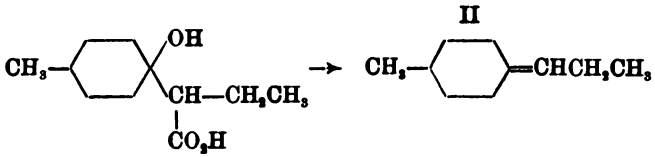
[2]) Diese Annalen **397**, 181 (1913).

[3]) Die Resultate sind schon in der Anfang 1914 erschienenen Aufl. II von Wallach, Terpene und Campher, S. 441, 442, 447, 448 mitgeteilt.

[4]) Zentralbl. **1906**, I, 1096. Man vgl. ferner diese Annalen **396**, 265 (1913).

Digitized by Google

Es sei hier gleich daran erinnert, daß man den isomeren *semicyclischen* Äthylenkohlenwasserstoff (II) auf früher von mir angegebene Weise[1]) aus dem Produkt der Kondensation von n-Brombuttersäureester mit p-Methylcyclohexanon darstellen kann:

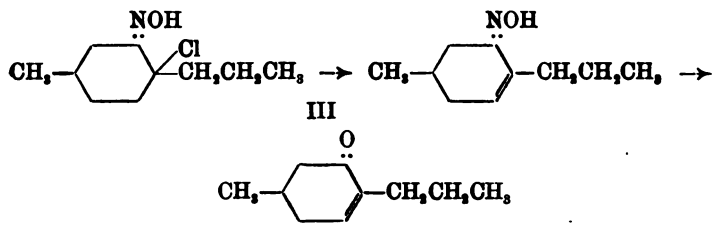


(s. auch weiter unten).

Der nach der angegebenen Methode bereitete Kohlenwasserstoff I siedete nicht ganz konstant, war also nicht völlig einheitlich. Zur Verarbeitung kam der zwischen 173—176° siedende Anteil.

Dieser gab leicht ein *Nitrosochlorid* vom Schmelzp. 134—135° und auch ein *Nitrosat*, Schmelzp. 119°. Durch Umsetzung dieser Verbindungen mit Piperidin wurde ein bei 150—152° schmelzendes *Nitrolpiperidid* erhalten.

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Nitrosochlorid führte zu einem nicht erstarrenden Oxim, das durch Erwärmen mit Schwefelsäure hydrolysiert wurde. Das nach diesen Reaktionen



dargestellte *Δ^4-Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexenon-(3)* (III) (= Δ^3-Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexenon-(5)) siedete unter 12 mm bei 95—98°, unter gewöhnlichem Druck bei 220—223° unter Dunkelfärbung.

Auch das reine Keton ist *gelb* gefärbt und zeigte

[1]) Diese Annalen **360**, 65 (1908).

Digitized by Google

$d_{20} = 0{,}9225$, $n_D = 1{,}4732$.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
M	45,82	46,24

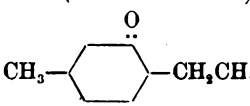
Die erhöhte Molekularrefraktion weist also auf Vorhandensein der zum Carbonyl konjugiert stehenden Athylenbindung hin.

Das *Semicarbazon* des ungesättigten Ketons bildet sich langsam und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 153—154°.

0,1641 g gaben 0,3810 CO_2 und 0,1394 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O$	Gef.
C	63,10	63,31
H	9,15	9,50

Methyl-(1)-n-propyl-(4)-cyclohexanon-(3)
(Normalmenthon),



Die Verbindung wurde aus dem ungesättigten Keton (III) durch Reduktion in methylalkoholischer Lösung nach dem Verfahren von Skita dargestellt, das gewonnene gesättigte Keton in das Semicarbazon übergeführt und dieses wieder durch Oxalsäure zerlegt.

Eigenschaften des freien Menthons:

Siedep. 215—217°, $d_{19} = 0{,}8960$, $n_D = 1{,}4511$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	46,29

Das Keton ist ganz farblos und riecht nicht wie Menthon.

0,1555 g gaben 0,4455 CO_2 und 0,1676 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,84	78,12
H	11,77	12,06

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 149—152°.

0,1803 g gaben 0,4145 CO_2 und 0,1664 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{21}N_3O$	Gef.
C	62,50	62,69
H	10,02	10,32

Digitized by Google

Das *Oxim* bildet sich sehr leicht und schmilzt bei 87—88°.

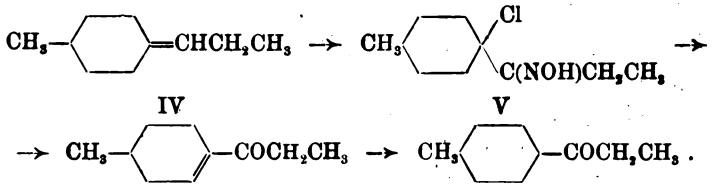
Die Oxydation des isomeren Menthons mit wäßrigen Lösungen von Chromsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure verlief nur langsam. Es entstand dabei eine *Ketonsäure*, deren bei 156—158° schmelzendes *Semicarbazon* zur Analyse kam.

0,1719 g gaben 0,3440 CO_2 und 0,1406 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{21}O_3N_3$	Gef.
C	54,27	54,57
H	8,70	9,14

Die Bildung der Ketonsäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt zeigt an, daß sich der Sauerstoff des Ketons in der Tat im Kohlenstoff*ring* und nicht in der Seitenkette befindet. Zu einem *extracyclischen* Keton würde man aber gelangen müssen, wenn dem Ausgangskohlenwasserstoff nicht Formel I, sondern II (s. oben) zukäme. Die Reaktionsfolge wäre dann:

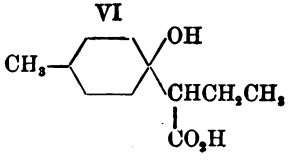
II



IV V

Sie ist zwar früher schon in Gemeinschaft mit Herrn Mahon Rentschler von mir durchgeführt[1]), der Ausgangskohlenwasserstoff mit semicyclischer Bindung (II) war damals aber aus der Oxysäure

VI



(bzw. dem Ester der Säure) durch Wasserabspaltung mittelst Bisulfat gewonnen und enthielt noch reichliche

[1]) Diese Annalen **360**, 64 (1908).

Digitized by Google

Mengen von isomeren Beimengungen. Später ist dann gefunden, daß bei Anwendung von Essigsäureanhydrid viel einheitlichere Produkte entstehen.[1]) Daher sind die früheren Versuche unter Mitwirkung von Herrn Dr. Danziger noch einmal wiederholt. Ohne auf die Einzelheiten der Versuchsanordnungen, die genügend häufig beschrieben sind, noch einmal einzugehen, sollen hier nur die erhaltenen Resultate kurz wiedergegeben werden.

Für das auf Grund der neueren Erfahrungen bereitete 1,4-Methylcyclohexenpropan (II) wurden folgende Eigenschaften gefunden:

Siedep. 173—174°, $d_{20} = 0{,}8110$, $n_D = 1{,}4571$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
M	45,64	46,41

Nitrosochlorid, Schmelzp. 138—140°; *Nitrolpiperidid*, Schmelzp. 148—149°. *Oxim*, $C_{10}H_{16}NOH$ (aus dem Nitrosochlorid erhältlich) des ungesättigten Ketons, Schmelzpunkt 105—106°. Siedepunkt des Ketons, $C_{10}H_{16}O$, daraus (früher bestimmt) 230—231°. Durch Reduktion (nach Skita) gewonnenes, *gesättigtes*, extracyclisches *Keton*, $C_{10}H_{18}O$ (V):

Siedep. 210—211°, $d_{18} = 0{,}9090$, $n_D = 1{,}4541$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	45,89

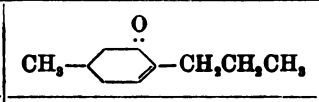
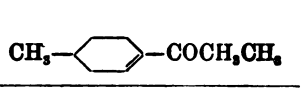
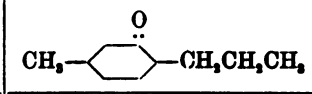
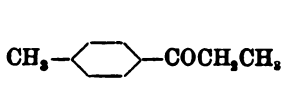
Semicarbazon, Schmelzp. 182—183°. *Oxim*, $C_{10}H_{18}NOH$, Schmelzp. 95—96°, bildet sich leicht. Ein Vergleich der aus den Kohlenwasserstoffen I und II durch die Nitrosochloride hindurch dargestellten Ketonpaare $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$ zeigt deren vollkommene Verschiedenheit, wie aus der nebenstehenden Tabelle ersichtlich ist.

Bemerkenswert ist, daß, ganz entsprechend der früher festgestellten Regel[2]) die Dichte des gesättigten extracyclischen Ketons höher ist als die des cyclischen.

Wenn es durch die mitgeteilten Versuche auch ge-

[1]) Diese Annalen **365**, 256 (1909).
[2]) Diese Annalen **331**, 330 (1904).

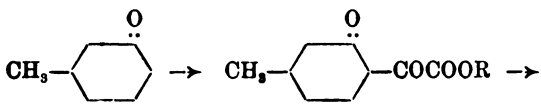
Digitized by Google

$C_{10}H_{16}O$		
Siedepunkt	220—223°	230—231°
Oxim	flüssig	Schmp. 105—106°
$C_{10}H_{18}O$		
Siedepunkt	215—216°	210—211°
d	0,8960	0,9090
n_D	1,4511	1,4541
Oxim. Schmp.	87—88°	95—96°
Semicarbazon Schmp.	149—152°	182—183°

nügend klar geworden war, daß den beschriebenen Ketonen die angenommene Konstitution zukommt, so war es doch immerhin wünschenswert, noch einen weiteren Beweis dafür in Händen zu haben, daß in der als *Normalmenthon* angesprochenen Verbindung das Carbonyl tatsächlich im Ring und an der Stelle steht, die ihm zugeschrieben wurde. Dieser Beweis wurde auf folgendem Wege beigebracht, der hier anhangsweise ganz kurz besprochen sei.

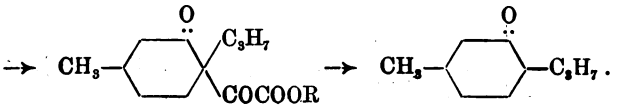
Kötz und seine Schüler[1]) haben an mehreren Beispielen gezeigt, daß man die aus Cyclohexanonen nach dem Wislicenusschen Verfahren herstellbaren Oxalsäure- bzw. Carbonsäureester leicht alkylieren und dann durch Kohlensäureabspaltung zu alkylierten Cyclohexanonen gelangen kann.

Würde man also 1,3-Methylcyclohexanonoxalester propylieren und dann das Säureradikal abspalten, so käme man auch zum n-Menthon:



[1]) S. Kötz und Blendermann, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3704 (1912); Kötz und Hesse, diese Annalen **342**, 306 (1905).

Digitized by Google



Leider vollzieht sich die Umsetzung des Esters unter den bekannten Bedingungen mit n-Propyljodid aber schon schwierig, während sie mit Jodmethyl gut verläuft. Nun fand ich aber schon früher, gelegentlich einer mit M. F. Bengen ausgeführten Untersuchung[1]), daß — entsprechend vorher schon von Wedekind gemachten Beobachtungen[2]) — dem Jodmethyl bei der Alkylierung das *Jodallyl* sich am ähnlichsten verhält.

Isothujylamin z. B. reagiert mit Jodmethyl lebhaft, mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur kaum mehr, mit Jodallyl wieder leicht.

Also war damit zu rechnen, daß Jodallyl mit den betreffenden Oxalestern viel glatter reagieren würde wie Jodpropyl. Durch Reduktion einer Allylverbindung nach einem der neuen katalytischen Verfahren muß man wieder leicht zu Normalpropylverbindungen gelangen können.

Diese Voraussicht hat der Versuch auch als völlig zutreffend bestätigt, wie nach verschiedenen Richtungen erprobt wurde.

Für unseren Fall, in dem für die Synthese das 1,3-Methylcyclohexanon in Betracht kam, war zu beachten, daß man zu verschiedenen Ketonen gelangen muß, je nachdem man vom *aktiven* oder *inaktiven* 1,3-Methylcyclohexanon ausgeht, denn in dem einen Fall wird man auch entsprechend zum aktiven, im anderen zum inaktiven Normalmenthon gelangen müssen. Das oben beschriebene Menthon ist nun inaktiv, da die Synthese vom 1,4-Methylcyclohexanon ihren Ausgangspunkt nahm, also mußte auch für die beabsichtigte neue Umformung das *inaktive* 1,3-Methylhexanon

[1]) S. dessen Inaug.-Dissertation, Göttingen 1902, S. 67.
[2]) Diese Annalen 318, 93 (1901).

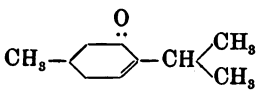
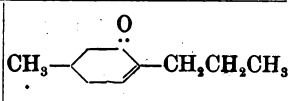
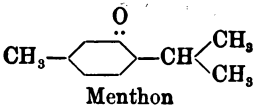
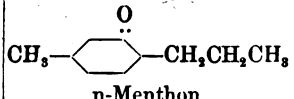
Digitized by Google

herangezogen werden[1]), das ja aus m-Kresol leicht herstellbar ist.

Das auf dem erörterten Wege erhaltene *i-Methyl-(1)-allyl-(4)-cyclohexanon-(3)*, $C_{10}H_{16}O$, besitzt einen durchdringenden, an Isonitril erinnernden Geruch. Sein *Oxim* wird leicht fest und schmolz bei 99—100° (unscharf), das *Semicarbazon* bei 125—128°, auch nicht scharf.

Das aus der Allylverbindung[2]) bei der Reduktion nach Skita entstehende *gesättigte Keton*, $C_{10}H_{18}O$, zeigte folgende Eigenschaften: Siedep. 212—216°, *Oxim* Schmelzpunkt 87—88°, *Semicarbazon* Schmelzp. 150—151° und erwies sich also völlig identisch mit dem auf dem anderen oben beschriebenen Wege vorher erhaltenen *i-Normalmenthon*.

Es hat weiter noch Interesse, die Verbindungen mit Normalpropyl denen mit Isopropyl gegenüber zustellen:

		
Siedepunkt	211—213°	220—223°
d	0,9170	0,9225
n_D	1,4729	1,4732
	 Menthon	 n-Menthon
Siedepunkt	208°	215—216°
d	0,8940	0,8960
n_D	1,4496	1,4511

[1]) Unabhängig davon haben Kötz und Nußbaum bald darauf zu der entsprechenden Synthese aktives Methylcyclohexanon benutzt.

[2]) Es sei bei der Gelegenheit darauf hingewiesen, daß neuerdings eine Reihe cyclischer Allylketone von Conrubert nach dem Verfahren von Haller (unter Anwendung von Natriumamid) hergestellt wurden (Zentralbl. 1914, II, 478, 709).

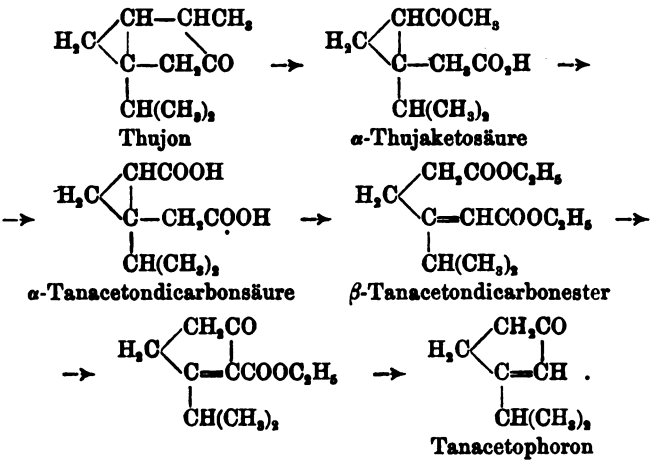
Digitized by Google

Wie zu erwarten war, zeigen also die Verbindungen mit Normalpropyl einen um etwa 8° höheren Siedepunkt und etwas größere Dichte als die mit Isopropyl.

V. Zur Überführung der Thujaketosäuren in Tanacetophoron und über 1, 3-Isopropylcyclopentanon.

(Mitbearbeitet von *Hans Worlitzer*).

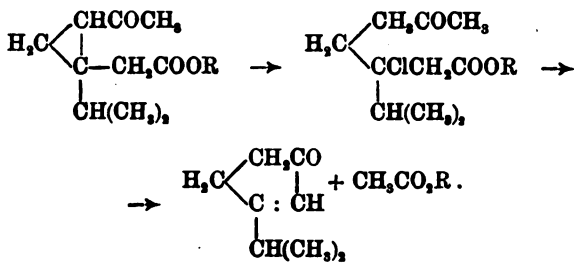
Vor einiger Zeit ist mitgeteilt[1]), daß die aus Thujon (Tanaceton) glatt erhältliche Tanacetondicarbonsäure in Form ihres Esters besonders leicht Ringschluß erleidet und zwar unter Bildung von Isopropylcyclopentanoncarbonsäureester, der bei der Verseifung unter Kohlensäureabspaltung in Tanacetophoron übergeht:



Es hat sich nun gezeigt, daß sich die Überführung von α- oder β-Thujaketosäure in Tanacetophoron noch auf einem anderen Wege erreichen läßt. Esterifiziert man nämlich α- oder β-Thujaketosäure, indem man deren alkoholische Lösung mit Salzsäuregas sättigt, so entsteht ein Hydrochlorester, der durch Natriumalkoholat direkt in Tanacetophoron verwandelt werden kann. Der Vorgang wird durch folgende Formelbilder deutlich:

[1]) Diese Annalen 388, 49 (1912).

Digitized by Google



Bei der experimentellen Durchführung der Reaktion wurde folgendermaßen verfahren.

20 g α-Thujaketosäure wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit Kältemischung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 stündigem Stehen wurde die überschüssige Salzsäure und Methylalkohol im Vakuum abgesaugt und der im Rückstand bleibende gechlorte Ester direkt verarbeitet. Denn es gelingt kaum, durch fraktionierte Destillation des Esters, der unter 14—15 mm zwischen 149—159° übergeht, ein ganz reines Präparat herauszuarbeiten, da er beim Destillieren teilweise Chlorwasserstoff abspaltet.

Der aus 20 g Ketonsäure erhaltene rohe gechlorte Ester wird mit Natriummethylatlösung (5 g Natrium in etwa 55 ccm Methylalkohol) vermischt und die sich intensiv gelb färbende Flüssigkeit kurze Zeit auf freier Flamme erwärmt. Die ganze Masse erstarrt zu einem gelblichen Krystallbrei. Dieser wurde mit 150—200 ccm Wasser etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt, das entstandene Keton abgeblasen und zu dem Destillat Semicarbazidacetat gefügt. Nach ungefähr 12 stündigem Stehen hat sich mit einer Ausbeute von etwa 50 Proz. (berechnet auf die angewandte Menge Ketonsäure) das *Tanacetophoronsemicarbazon* vom Schmelzp. 187—188° abgeschieden.

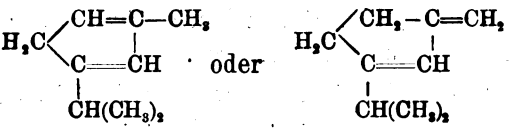
Statt mit alkoholischem Alkali kann man den gechlorten Ester auch mit wäßrigem Alkali zerlegen. In diesem Fall nimmt man auf 20 g rohen gechlorten Ester eine Auflösung von 6,5—7 g Ätzkali in 55 ccm Wasser,

Digitized by Google

kocht 2—3 Stunden am Rückflußkühler und destilliert dann das entstandene Tanacetophoron ab.

In einem besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß im Rückstand sich essigsaures Alkali befindet, daß die Spaltung des gechlorten Esters also in dem Sinne verläuft, wie die obige Formulierung es wiedergibt.

Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentadien,



Wenn man Tanacetophoron (= Isopropylcyclopentenon) mit Magnesiumjodmethyl in Umsetzung bringt, so erhält man statt des primär entstehenden tertiären Alkohols überwiegend den aus dem Alkohol durch Wasserabspaltung zu erwartenden zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff C_9H_{14}.

Der beim Stehen an der Luft sehr veränderliche Kohlenwasserstoff ist gelb gefärbt.

Siedep. 166—167°, $d_{21} = 0{,}845$, $n_D = 1{,}4913$.

	Ber. für $C_9H_{14}|^{=2}$	Gef.
M	40,64	41,84

0,1802 g gaben 0,5828 CO_2 und 0,1879 H_2O.

	Ber. für C_9H_{14}	Gef.
C	88,45	88,21
H	11,55	11,66

Das Vorhandensein einer konjugierten Doppelbindung macht sich in den Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs also deutlich bemerkbar, in Rücksicht auf dessen Veränderlichkeit bedürfen die angeführten Konstanten jedoch der Nachprüfung

Dicyclo-isopropylpenten-isopropylpentanon, $C_{16}H_{26}O$.

Durch Reduktion des Tanacetophorons mit Palladiumwasserstoff gelangt man leicht zum gesättigten 1,3-Isopropylcyclopentanon.[1])

[1]) Diese Annalen **381**, 84 (1911); **388**, 59 (1912).

Digitized by Google

Bei verschiedenen Umsetzungen, die mit diesem Keton durchzuführen versucht wurde, stellte sich seine große Empfindlichkeit gegen Alkali und namentlich gegen alkoholisches Alkali heraus. Das beruht auf der außerordentlichen Neigung des Ketons zur Selbstkondensation. Dem Produkt dieser Selbstkondensation begegnet man daher bei vielen für andere Zwecke eingeleiteten Reaktionen.

Zwecks Herstellung dieses Kondensationsproduktes kann man folgendermaßen verfahren.

5 g 1,3-Isopropylcyclopentanon werden mit einer Auflösung von 0,4 g Natrium in 10 ccm Alkohol tropfenweise versetzt, nachdem die Flüssigkeiten vorher auf niedere Temperatur abgekühlt waren. Man überläßt die Masse dann in gut verschlossenem Gefäß noch 2 Tage im Eisschrank sich selbst. Nach dieser Zeit hat sich der größte Teil des Kondensationsprodukts in Form farbloser Krystalle ausgeschieden, die man auf Glaswolle abfiltriert, mit etwas eiskaltem Alkohol und dann mit Eiswasser auswäscht, abpreßt und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 77—78°.

0,1480 g gaben 0,4434 CO_2 und 0,1490 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{26}O$	Gef.
C	81,98	81,71
H	11,19	11,26

Das *Oxim* des bicyclischen ungesättigten Ketons zeigte keinen guten Schmelzpunkt. Es beginnt sich schon bei etwa 125° zu zersetzen und ist erst bei 149° klar geschmolzen.

0,1012 g gaben 0,2859 CO_2 und 0,1017 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{26}NOH$	Gef.
C	77,04	77,05
H	10,92	11,24

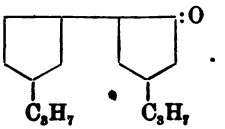
Das *Semicarbazon* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 192,5°.

Digitized by Google

0,1512 g gaben 0,3860 CO_2 und 0,1355 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{30}N_2O$	Gef.
C	70,04	69,63
H	10,38	10,02

Dicyclo-isopropylpentyl-isopropylpentanon,



Die Verbindung wurde aus dem ungesättigten Keton $C_{16}H_{26}O$ durch Reduktion mit Palladiumwasserstoff in methylalkoholischer Lösung hergestellt. Sie ist farblos und geruchlos, siedet bei 157—165° unter 11 mm und erstarrt in einer Kältemischung zu Krystallen.

0,2064 g gaben 0,6163 CO_2 und 0,2228 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{28}O$	Gef.
C	81,28	81,43
H	11,94	12,08

Das *Oxim* des gesättigten Ketons bildete sich leicht, schmolz bei 136°, zeigte aber schon von 120° an Zersetzungserscheinungen.

0,1150 g gaben 0,3221 CO_2 und 0,1222 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{28}NOH$	Gef.
C	76,42	76,39
H	11,68	11,89

Dicyclo-isopropylpentyl-isopropylpentanol, $C_{16}H_{29}OH$, wurde sowohl durch Reduktion des gesättigten als auch des ungesättigten Ketons in alkalischer Lösung mit Natrium dargestellt.

Siedep. 160—164° unter 11 mm, erstarrt in der Kälte.

I. 0,1712 g gaben 0,5067 CO_2 und 0,1927 H_2O.
II. 0,1858 g „ 0,5475 CO_2 „ 0,2109 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{30}O$	Gef. I	Gef. II
C	80,59	80,27	80,36
H	12,69	12,59	12,70

Digitized by Google

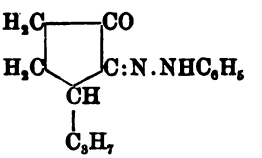
Das *Phenylurethan* des Alkohols schmilzt bei 106 bis 107°.

0,1258 g gaben 0,3560 CO_2 und 0,1113 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{31}O_2N$	Gef.
C	77,25	77,18
H	9,87	9,90

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Isopropylcyclopentanoncarbonsäureester.

Wenn man gemäß früherer Angabe[1]) das Natriumsalz des Tanacetophoroncarbonsäureesters reduziert und auf die in einer Kältemischung gut abgekühlte Lösung der entstandenen Natriumverbindung des Isopropylcyclopentanoncarbonsäureesters 1 Mol. Diazobenzolchloridlösung einwirken läßt, so entsteht eine klare, gelbgefärbte Lösung, aus der auf Zusatz von Natriumacetat ein festes, anfangs hellgelbes, später sich dunkler färbendes Produkt ausfällt. Die Verbindung stellt, wie nach den Arbeiten von Dieckmann[2]) zu erwarten war, das *Hydrazon*



vor.

Aus Essigester krystallisiert die Verbindung in gelben, metallisch glänzenden Kryställchen vom Schmelzp. 233°.

0,1607 g gaben 0,4287 CO_2 und 0,1143 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O$	Gef.
C	72,99	72,76
H	7,88	7,96

Beim Auskrystallisieren aus heißem Eisessig erhält man dagegen tiefrote Krystalle von etwas niedrigerem Schmelzpunkt, aber derselben Zusammensetzung:

0,1676 g gaben 0,4469 CO_2 und 0,1197 H_2O
= 72,72 Proz. C und 7,99 Proz. H.

---

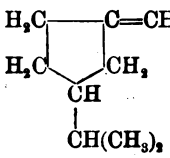
[1]) Diese Annalen 388, 56 (1912).

[2]) Diese Annalen 317, 63.

Digitized by Google

Vermutlich wird die rote Farbe nur durch Spuren eines infolge eingetretener Zersetzung anhaftenden roten Farbstoffs bedingt.

1,3-Isopropylcyclopentenessigsäure,



Bei der Umsetzung von 1,3-Isopropylcyclopentanon mit Bromessigester und Zink in Benzollösung entsteht neben dem zu erwartenden Oxyester in reichlicher Menge das oben beschriebene Selbstkondensationsprodukt $C_{16}H_{26}O$ des Isopropylcyclopentanons. Die in bekannter Weise isolierte, daneben entstehende *Oxysäure* wurde nur als gefärbtes Öl erhalten. Das *Silbersalz* kam zur Analyse.

0,1563 g gaben 0,2357 CO_2 und 0,0803 H_2O.
0,1512 g „ 0,0552 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3Ag$	Gef.	
C	40,95	41,13	—
H	5,84	5,75	—
Ag	36,83	—	36,51

Bei mehrstündigem Kochen der Oxysäure mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und Destillation des entstandenen Produkts mit Wasserdampf wurde eine feste, im Wasser fast unlösliche Säure erhalten. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 107—108°.

0,1590 g gaben 0,4145 CO_2 und 0,1348 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,36	71,10
H	9,59	9,48

Nach Analogie[1]) darf man der Säure die obige Formel mit semicyclischer Bindung zuschreiben.

[1]) Wallach, Terpene und Campher 2. Aufl., S. 160.

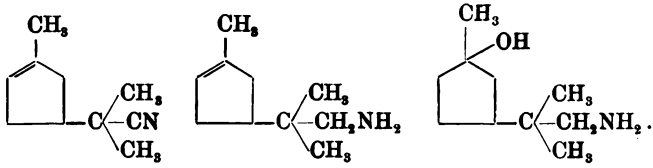
Digitized by Google

VI. Über Dihydrofencholenalkohol.

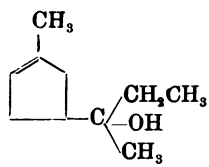
(Mitbearbeitet von *Friedrich Pohle.*)

Wenn man α-Fenchonitril (I) in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, so entsteht *Fencholenamin* (II) neben dem durch Hydratation sich bildenden *Hydroxyfencholenamin* (III).[1]) Die Entstehung der Oxybase kann man übrigens, wie sich gezeigt hat, vollständig vermeiden, wenn man bei der Reduktion das Wasser völlig ausschließt, also mit gut entwässertem Alkohol arbeitet.

I II III



Wie auch früher schon mitgeteilt worden ist[2]), erhält man bei Umsetzung der ungesättigten Base (II) mit salpetriger Säure (neben Kohlenwasserstoff) nicht den zu erwartenden primären ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{17}OH$, sondern einen *tertiären.* Es findet also während der Reaktion die in ähnlichen Fällen auch sonst beobachtete Atomverschiebung statt. Für den tertiären Alkohol, der unter 12 mm bei 90—93° siedet, wird man wohl die Formel



anzunehmen haben, obgleich ein Konstitutionsbeweis noch aussteht.

Wird dieser Alkohol unter Zusatz von reinem Aceton nach Paal reduziert, so wird langsam Wasserstoff aufgenommen und man erhält den *gesättigten Alkohol*, der

[1]) Diese Annalen **263**, 138 (1891); **269**, 369 (1891).

[2]) Diese Annalen **269**, 375 (1891).

Digitized by Google

durch Behandlung mit 1 prozentiger Permanganatlösung von ungesättigten Anteilen befreit wird.

Der so gewonnene *Dihydrofencholenalkohol*, $C_{10}H_{19}OH$, siedete unter 17 mm Druck bei 95—96°, unter gewöhnlichem Druck bei 204—207° und zeigte:

$d_{19} = 0{,}898$, $n_D = 1{,}4571$.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
M	47,55	47,32

Der Alkohol ist sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig und im Gegensatz zu dem gelb gefärbten ungesättigten Alkohol farblos. Er besitzt einen angenehmen Geruch.

0,1615 g gaben 0,4553 CO_2 und 0,1851 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,91	76,89
H	12,83	12,83

Gegen Chromsäure verhält sich der Alkohol beständig, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 185—195° während 20 Minuten spaltet er Wasser ab und liefert einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$

Siedep. 165—167°, $d_{20} = 0{,}8035$, $n_D = 1{,}4479$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
M	45,63	45,97

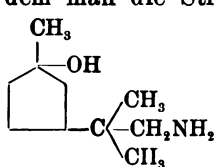
0,1295 g gaben 0,4125 CO_2 und 0,1542 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,87	86,87
H	13,13	13,32

Ein festes Nitrosochlorid wurde aus der Verbindung nicht erhalten.

Dioxyfencholan, $C_{10}H_{18}(OH)_2$.

Bei der Reduktion von α-Fenchonitril mit Natrium entsteht neben Fencholenamin auch *Fencholenaminhydrat*, $C_9H_{16}(OH)CH_2NH_2$, dem man die Strukturformel



zuerteilen darf (s. o.).

Digitized by Google

Der Siedepunkt der Oxybase wurde unter 15 mm bei 134°, unter 1—2 mm bei 112—113° gefunden. Sie bildet eine zähe Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die Verbindung wurde in Eisessiglösung bei 0° mit Natriumnitrit vermischt und die Masse dann einige Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Es schied sich ein grüngefärbtes Öl ab, das Fencholenalkohol enthielt und das mit Äther aufgenommen wurde. Nach Entfernung des Äthers wurde zur Zerstörung von Nitrit das Produkt mit Natronlauge digeriert und der vorhandene einwertige Alkohol durch Dampfdestillation entfernt. In der rückständigen Flüssigkeit war etwas Glykol enthalten, das durch Auschloroformieren gewonnen wurde. Eine etwas reichlichere Menge von diesem konnte aus der ursprünglichen Umsetzungsflüssigkeit nach Ausäthern des Fencholenalkohols durch mehrfaches Ausziehen mit Chloroform erhalten werden. Die geringe, nach Entfernung des Chloroforms hinterbleibende, braun gefärbte Masse erstarrte nach einiger Zeit. Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin wurden Krystalle erhalten, die sich durch vorsichtige Sublimation vollkommen reinigen ließen und bei 103—104° schmelzende Nädelchen bildeten.

0,1203 g gaben 0,3079 CO_2 und 0,1280 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	69,76	69,80
H	11,64	11,91

Man hat es also mit einem Glykol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, zu tun.

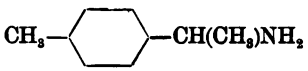
VII. Ein Beitrag zum Verhalten der Cyclylmethylamine.

Daß die Cyclylmethylamine, $(CH_2)x>CHCH_2NH_2$, die Neigung besitzen, bei der Umsetzung mit salpetriger Säure nicht nur die zugehörigen Alkohole zu liefern, sondern unter auffallender Atomverschiebung auch Alkohole höherer Ringsysteme, ist an einigen, aber noch nicht

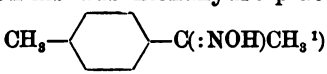
Digitized by Google

sehr zahlreichen Beispielen dargetan worden (s. Wallach, Terpene und Champher. 2. Aufl., S. 154ff.). Es sind nun Versuche in die Wege geleitet, um ein geeignetes Material zum weiteren Studium dieser Reaktionen zu beschaffen.

Um zu untersuchen, ob der Eintritt von Umlagerungen bei der fraglichen Reaktion das Vorhandensein der unsubstituierten Gruppe $-CH_2NH_2$ zur Voraussetzung hat, oder ob auch bei Vorhandensein des Radikals $-CHRNH_2$ noch Umlagerung sich bemerklich macht, hat Hans Berthold die Base



untersucht, die man durch Reduktion des bei 58—59° schmelzenden Oxims aus Hexahydro-p-acetyltoluol,

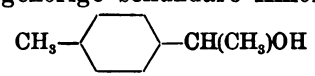


leicht erhalten kann.

Die zuerst von Fr. Ritter[2]) im hiesigen Institut dargestellte Base siedet bei 193—194°.

Der *Harnstoff* daraus schmilzt bei 180 bis 181°, der *Phenylharnstoff* bei 98°.

Bei der Umsetzung der Base mit salpetriger Säure entsteht der zugehörige sekundäre Alkohol



(nachgewiesen durch Überführung in Hexahydroacetyltoluol), und höchstens in ganz untergeordneter Weise treten andere Reaktionen ein, denn es ist nicht gelungen, den Nachweis des Entstehens von Verbindungen anderer Ringsysteme zu führen.

Um zu der fraglichen Untersuchung geeignete Basen zu erhalten, habe ich Herrn Joh. Leutloff veranlaßt, aus den nach der Knoevenagelschen Synthese sich bildenden symmetrisch substituierten *Cyclohexenonen* die erforderlichen Verbindungen herzustellen.

---

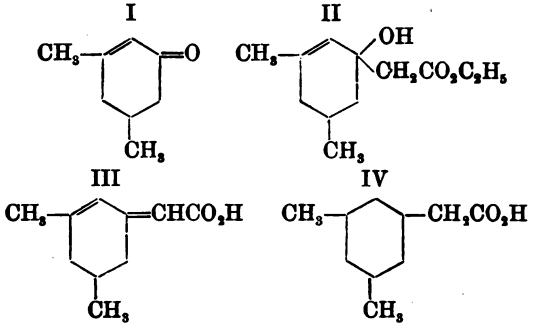
[1]) Diese Annalen **381**, 91 (1911).

[2]) S. dessen Inaug.-Diss. Göttingen 1911, S. 63.

Digitized by Google

Die in gutem Gange befindliche Untersuchung mußte Anfang August 1914 abgebrochen werden. Von den angefangenen Versuchsreihen soll eine der schon am besten durchgeführten kurz mitgeteilt werden.

1,5-Dimethylcyclohexenon-3 (I) wurde mit Bromessigester und Zink zur Kondensation gebracht und die nach bekanntem Verfahren aus dem als Zwischenprodukt anzunehmenden Oxyester (II) gewonnene ungesättigte Säure (III)[1]) nach Skita zu der gesättigten *1,5-Dimethylcyclohexanessigsäure-3* (IV)[2]) reduziert:



Für die schon früher hergestellte[3]) zweifach ungesättigte Säure (III) wurde der Schmelzpunkt bei 153° gefunden. Die durch Reduktion daraus erhaltene *1,5-Dimethylcyclohexanessigsäure-3* siedete unter gewöhnlichem Druck bei 256—258°, unter 16 mm bei 137—139° und zeigte: $d_{20} = 0{,}962$, $n_D = 1{,}4611$.

0,1400 g gaben 0,3626 CO_2 und 0,1306 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef.
C	70,60	70,64
H	10,56	10,44

Für den *Äthylester* wurde gefunden:

[1]) S. auch v. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3103 (1910); **48**, 1377 (1915).

[2]) Bequemer scheint man diese Säure erhalten zu können, wenn man nicht vom ungesättigten Dimethylcyclohexenon ausgeht, sondern dieses zunächst zum gesättigen Dimethylcyclohexanon reduziert, damit die Bromessigestersynthese vornimmt und dann den leicht gewinnbaren einfach ungesättigten Säureester reduziert.

[3]) Diese Annalen **323**, 143 (1902).

Digitized by Google

Siedep. unter 760 mm 230—231°, unter 14 mm 116—118°, $d_{18} = 0{,}9215$, $n_D = 1{,}4476$.

	Ber. für $C_{12}H_{22}O_2$	Gef.
M	57,28	57,48

0,3607 g gaben 0,9606 CO_2 und 0,3503 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{22}O_2$	Gef.
C	72,73	72,63
H	11,11	10,94

Die gesättigte Säure wurde in das Chlorid und weiter in das *Amid* (V) verwandelt. Für diese Verbindung wurde, je nach Art des Erhitzens, der Schmelzpunkt zu 141—143° oder zu 146—148° gefunden.

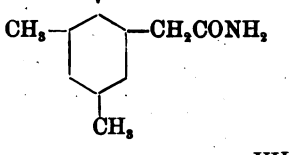
Als Nebenprodukt bei der Amiddarstellung bildet sich immer etwas von dem zugehörigen *Nitril* (VI), dieses siedet bei 225°.

0,0942 g gaben 0,2741 CO_2 und 0,0942 H_2O.

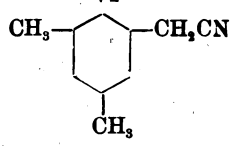
	Ber. für $C_{10}H_{17}N$	Gef.
C	79,47	79,36
H	11,26	11,19

Nun wurde durch Einwirkung von Brom und Alkali auf das Amid die für den Hauptzweck der Untersuchung benötigte Base (VII) dargestellt.

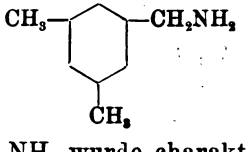
V



VI



VII



Die Base $C_9H_{17}NH_2$ wurde charakterisiert durch Herstellung des *Chlorhydrats*, Schmelzp. 240°, des *Harnstoffs*, Schmelzp. 154° (analysiert), der *Acetylverbindung*, Schmelzp. 79° (analysiert).

Wurde nun das Chlorhydrat mit Natriumnitrit in Umsetzung gebracht, so entstand ein zwischen 195 bis 205° übergehendes Öl, das, der Oxydation mit Chrom-

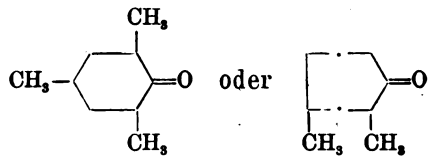
Digitized by Google

säure unterworfen, eine Verbindung vom Charakter eines *cyclischen Ketons* lieferte, dessen *Semicarbazon* zur Analyse kam.

0,1004 g gaben 0,2247 CO_2 und 0,0894 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{19}ON_3$	Gef.
C	60,91	61,04
H	9,64	9,96

In diesem Fall hatte also bei der Umsetzung mit salpetriger Säure eine der für Cyclylmethylamine charakteristischen Atomverschiebungen stattgefunden. Ob dem erhaltenen Keton die Formel



zukommt, bleibt noch festzustellen.

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXXI.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.

(Eingelaufen am 13. November 1916.)

Über Pulegensäure und die Abwandlung von Carvon in Pulegensäure.

1. Verbessertes Verfahren zur Darstellung der Pulegensäure.

Zur Herstellung von Pulegensäure aus Pulegondibromid ist bis dahin alkoholisches Alkali zur Anwendung gekommen.[1]) Auf Grund der neueren Erfahrungen war

[1]) Diese Annalen **289**, 350 (1895); **300**, 259 (1898); **327**, 125 (1903).

Digitized by Google

zu vermuten, daß bei Verwendung von *wäßrigem* Alkali sich derselbe Zweck würde erreichen und die Darstellung der Säure vereinfachen lassen. Nach dieser Richtung angestellte Versuche, an deren systematischer Durchführung sich Herr H. E. Woodman und Frl. Dr. Joh. Wolff beteiligt haben, sind nun auch günstig ausgefallen und haben ein Verfahren ergeben, nach dem man die Pulegensäure viel bequemer und schneller wie früher bereiten kann.

Für die Erreichung guter Resultate ist Folgendes zu beachten. Wenn man Pulegondibromid aus käuflichem Pulegon durch Hinzufügen der berechneten Menge Brom (in Eisessiglösung) bereitet und das erhaltene Rohprodukt mit (sei es alkoholischem oder wäßrigem) Alkali umsetzt, so erhält man häufig eine bromhaltige Pulegensäure, die sich bei der Destillation im Vakuum dunkel färbt und dabei Zersetzungsprodukte liefert. Es ist das darauf zurückzuführen, daß käufliches Pulegon nie ganz rein ist. Wenn man es nun mit 2 Atomen Brom versetzt, so entsteht nicht nur additionell das gewünschte Dibromid, sondern es tritt auch Substitution ein. Daher erhält man bei der Umsetzung mit Alkali auch etwas bromhaltige Produkte. Diese Übelstände werden vermieden, wenn man das Pulegon zwecks Gewinnung des Dibromids in Eisessiglösung mit etwas weniger als der berechneten Menge Brom versetzt. Praktisch gab folgende Vorschrift gute Resultate:

70 g Pulegon werden in 150 ccm Eisessig gelöst und in die stark abgekühlte Lösung sehr langsam und unter beständigem Umrühren 20 ccm Brom eingetragen. Dann wird in kaltes Wasser gegossen, das als hellbraunes Öl sich ausscheidende Bromid mehrmals mit Wasser und schließlich mit sehr verdünnter kalter Natronlauge (oder Soda) gewaschen und das abgehobene Bromid mit einer Auflösung von 123 g Kali in 2100 ccm Wasser in einer Kupferblase[1]) zuerst eine Stunde bei gewöhn-

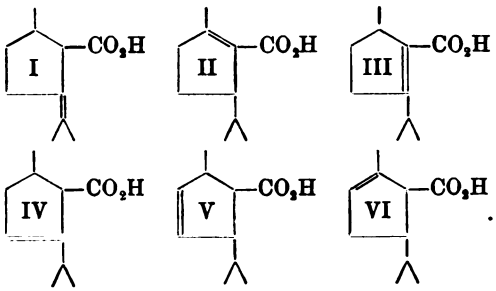
[1]) S. Abhandlung 124.

Digitized by Google

licher Temperatur, dann noch 3 Stunden bei 100° geschüttelt. Man leitet sodann durch die noch heiße Flüssigkeit einen Dampfstrom, der unverändertes Pulegon und durch Hydrolyse entstandenes Methylcyclohexanon fortführt. Der eventuell etwas (aber nicht zu stark) eingeengte Rückstand wird nach dem Erkalten filtriert, mit Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung wird nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert. Man erhält die Pulegensäure als eine kaum gefärbte Flüssigkeit und in einer Ausbeute, die der bei dem früheren Vrfahren erreichten etwa entspricht.

2. *Die isomeren Pulegensäuren.*

Die Pulegensäure besitzt, soweit aus den bisherigen Versuchen zu schließen ist[1]), die Formel I, weist also eine semicyclische Bindung auf. Von dieser Säure sind 5 Bindungsisomere, mit der Lage der Äthylenbindung im Ring, möglich, die als Δ^1- (II), Δ^2- (III), Δ^3- (IV) Δ^4- (V), Δ^5- (VI)-*Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentencarbonsäure-(2)* zu unterscheiden sind.



Es ist anzunehmen, daß die Pulegensäure selbst unter geeigneten Bedingungen dazu neigen wird, sich zu der Säure III (oder auch IV, oder II) zu isomierisieren und wahrscheinlich, daß die rohe Pulegensäure nicht ganz einheitlich ist, sondern etwas von den isomeren Formen in sich schließt.

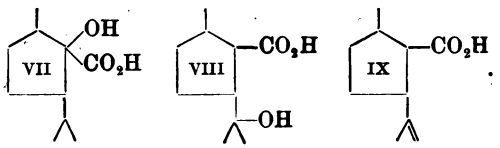
---

[1]) Diese Annalen **300**, 259 (1898); **327**, 150 (1903).

Digitized by Google

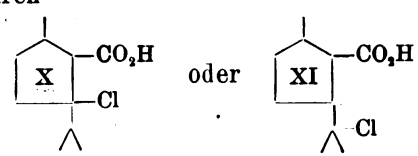
Für die Herstellung von bindungsisomeren Pulegensäuren stehen uns nun Methoden zu Gebote.

Man kennt jetzt zwei Oxysäuren, die durch Wasserabspaltung in ungesättigte Säuren unseres Typus müssen übergehen können, nämlich die in einer späteren Abhandlung (CXXIV) zu beschreibende α-Oxysäure (VII) und dann die *Dihydrocarvenolsäure*, für die man vorläufig die Formel VIII annimmt.



VII muß durch Wasserabspaltung in II oder III (oder ein Gemisch beider) überführbar sein, VIII in Pulegensäure (I) oder in eine noch andre mögliche Form, nämlich in die mit der Äthylenbindung in der Seitenkette (IX), sofern nicht Lactonbildung bevorzugt wird. Das Verhalten von VII bei der Wasserabspaltung hat noch nicht studiert werden können. Dagegen wird von der Überführung der *Dihydrocarvenolsäure* (VIII) in Pulegensäure im folgenden Abschnitt 5 die Rede sein.

Praktisch bietet sich für die erwähnten Abwandlungsmöglichkeiten, falls direkte Wasserabspaltung Schwierigkeiten macht, u. a. der Weg, daß man in den Oxysäuren OH durch Halogen ersetzt und dann den gesättigten halogenisierten Säuren nach bekannten Methoden Halogenwasserstoff entzieht. Zu einer gesättigten gechlorten Säure kann man auch gelangen, wenn man an *Pulegensäure* (I) Chlorwasserstoff addiert. Dabei sollte eine der beiden Säuren



entstehen. In der letzteren (XI) entspricht die Stellung des Chloratoms wahrscheinlich der Stellung des Hydroxyls

Digitized by Google

in der Carvenolsäure. Der Versuch, die Hydrochlorpulegensäure direkt in diese Oxysäure überzuführen, hat bisher noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt, da in XI das Chloratom in γ-Stellung zum Hydroxyl steht und daher die Entstehung von Lacton bevorzugt wird, falls man nicht Transstellung der Substituenten erreicht.

3. Dihydropulegensäure
[Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentancarbonsäure-(2)].

Die Pulegensäure (I) und alle ihre isomeren Formen (II—VI, IX) müssen bei Wasserstoffaddition in *dieselbe* gesättigte Dihydrosäure übergehen. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen[1]) hatte sich schon herausgestellt, daß die Säure mit semicyclischer Bindung der Reduktion schwerer zugänglich ist, als die Isomeren mit der Lage der Doppelbindung im Ring und daß die *Säureamide* leichter Wasserstoff aufnehmen als die freien Säuren.

Das *Amid* der α-Pulegensäure (I), das man durch Umsetzung ihres Säurechlorids mit Ammoniak darstellen kann, das aber schwer ganz chlorfrei zu erhalten ist, erwies sich für Darstellung größerer Mengen Dihydropulegensäure ungeeignet. Es nimmt nur sehr langsam Wasserstoff auf, und die Reaktion kommt gewöhnlich ganz zum Stillstand, ehe die Reduktion beendet ist.

Viel besser gelangt man zum Ziel, wenn man die Pulegensäure isomerisiert, indem man auf früher beschriebenem Wege[2]) Hydrochlorpulegensäuremethylester darstellt, diesem Chlorwasserstoff entzieht und gleichzeitig verseift. Dabei erhält man ein Gemisch von Pulegensäuren, die in üblicher Weise isoliert werden. Wenn man dies Gemisch nochmals bei gewöhnlicher Temperatur destilliert, so *zersetzt sich die gewöhnliche Säure unter Kohlendioxydabspaltung* und Bildung von *Pulegen*, während die isomere Modifikation zwischen 256—260° unter nur geringer Zersetzung siedet. Aus diesem Produkt kann

[1]) Diese Annalen **379**, 213 (1911); **381**, 78 (1911); **392**, 57 (1912).
[2]) Diese Annalen **296**, 261 (1897).

Digitized by Google

man das Amid durch Erhitzen des Ammoniumsalzes oder durch Umsetzung des Chlorids mit Ammoniak bereiten. Dabei wurde beobachtet, daß man — auch wenn die Operationen unter scheinbar ganz denselben Bedingungen vorgenommen waren — zu Amiden von verschiedenen Schmelzpunkten gelangt. Gefunden wurde wie früher 152° oder auch niedriger schmelzende Anteile.[1])

So gewonnenes Amid nimmt nun bei Gegenwart von kolloidalem Palladium leicht Wasserstoff auf und liefert das schon kurz beschriebene[2]) *Dihydropulegensäureamid*, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Ligroin bei 150—151° schmilzt und das dann zur Säure hydrolysiert werden kann.

Viel bequemer kann man aber zu der freien gesättigten Säure gelangen, wenn man dem Hydrochlorpulegensäureester durch Erwärmen mit einer organischen Base Chlorwasserstoff entzieht, den erhaltenen ungesättigten *Ester* direkt reduziert und dann verseift. Man kann z. B. in folgender Weise verfahren.

5 g reiner Hydrochlorpulegensäuremethylester wurde mit 5 g Anilin vermischt und mit kleiner Flamme erwärmt bis Ausscheidung von Anilinchlorhydrat eintritt. Man versetzt die Masse zur Bindung nicht verbrauchter Base dann mit Oxalsäure und destilliert den entstandenen ungesättigten Ester mit Wasserdampf ab. Dieser Ester wird in Wasser suspendiert und nach Zusatz von etwas Methylalkohol nach dem Skitaschen Verfahren reduziert. Der in bekannter Weise herauszuarbeitende gesättigte *Dihydropulegensäureester* siedet unter 13 mm bei 91° und läßt sich durch mehrstündiges Erwärmen mit Natriumäthylatlösung am Rückflußkühler bequem verseifen.

Die in üblicher Weise herausgearbeitete freie *Dihydropulegensäure* zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. unter 12 mm 139°, $d_{24} = 0{,}9600$, $n_D = 1{,}4524$.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef.
M	47,74	47,81

[1]) Vgl. a. a. O. S. 262.

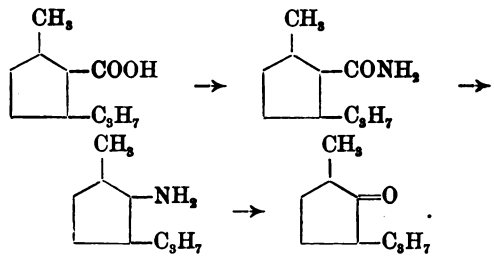
[2]) Diese Annalen **392**, 58 (1912).

Digitized by Google

Die Dihydropulegensäure ist auch schon von Eijkman[1]) durch Reduktion von Pulegensäure mit Nickel und Wasserstoff gewonnen worden. Er gibt den Siedepunkt unter 11 mm zu 138° an, den Schmelzpunkt des *Amids* bei 147°.

4. Versuche zum Abbau der Dihydropulegensäure.

Falls der Dihydropulegensäure die angenommene Struktur einer Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentancarbonsäure-(2) zukommt, sollte es möglich sein, sie zu Dihydrocampherphoron = Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-(2) abzubauen, wenn man ihr Amid der Hofmannschen Reaktion unterwirft und die erhaltene Base dann mit Hilfe der bekannten Reaktionen zu Alkohol und Keton abwandelt:



Die Durchführung dieser Versuchsreihen hatte Herr Wilhelm Reggelin in Angriff genommen, mußte sie aber kurz vor dem Abschluß mit Kriegsausbruch abbrechen. Bisher sind folgende Beobachtungen gemacht.

Dihydropulegensäureamid wird gut gepulvert mit 1 Mol. Brom zusammengerieben, so daß möglichst vollständige Auflösung erfolgt. Dann wird unter Eiskühlung und beständigem Umrühren langsam Kalilauge ($4KOH : 7H_2O$) zu der Masse gefügt und schließlich noch etwa $^1/_2$ Stunde am aufsteigenden Kühler im Wasserbad erwärmt. Die dabei entstandene Base, der die oben angegebene Formel zukommen sollte, wird mit Wasserdampf abgetrieben.

[1]) Zentralbl. 1911, II, 1030.

Digitized by Google

Die Charakteristik der Base erfolgte durch Darstellung nachstehender Derivate:

Acetylverbindung. Schmelzp. 132°.

0,1162 g gaben 0,3056 CO_2 und 0,1231 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{21}ON$	Gef.
C	72,13	71,78
H	11,48	11,85

Harnstoff. Bildet sich leicht, ist schwer löslich und schmilzt bei 190°.

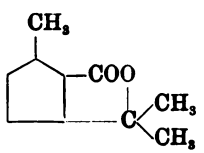
0,1340 g gaben 0,3200 CO_2 und 0,1349 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2O$	Gef.
C	65,22	65,13
H	10,87	11,26

5. Überführung von Carvon in Pulegensäure auf dem Wege der Umwandlung *von Dihydrocarvenolid in Hydrochlorpulegensäureester.*

(Mitbearbeitet von *Wolfgang von Rechenberg.*)

Gelegentlich einer früheren Untersuchung sind die Beziehungen aufgeklärt, die zwischen dem aus Carvontribromid darstellbaren *Carvenolid*, $C_{10}H_{14}O_2$, und dem aus Pulegensäure erhältlichen isomeren *Pulegenolid* bestehen.[1]) Es ergab sich, daß D-l-Dihydrocarvenolid, $C_{10}H_{16}O_2$, mit Dihydropulegenolid identisch ist und daß man beiden Verbindungen die Formel



zuschreiben darf.[2])

Mit dieser Erkenntnis war die Verwirklichung des Problems näher gerückt, die aus Dihydrocarvenolid erhältliche Oxysäure, die *Dihydrocarvenolsäure*, in *Pulegensäure* überzuführen (s. oben Abschnitt 2). Ein schon früher für Erreichung des Zwecks eingeschlagener Weg

[1]) Diese Annalen **300**, 262 (1898); **381**, 69 (1911).

[2]) Diese Annalen **392**, 49 (1912).

Digitized by Google

— nämlich trockene Destillation der Säure, oder deren Verschmelzen mit Alkali — hatte zu keinem klaren Resultat geführt, auch ist, wie schon vorher angedeutet, ersichtlich, daß man bei den betreffenden Versuchen statt Pulegensäure leicht deren *Lacton* erhalten wird. Durch die folgenden Versuche ist die Überführbarkeit des *Sechsringketons* Carvon in das *Fünfringsystem* der Pulegensäure aber auf einem neuen Wege vollkommen sichergestellt.

Das auf früher angegebenen Wegen bereitbare *Dihydrocarvenolid* ist schwer hydrolysierbar und läßt sich leichter als mit gewöhnlichem alkoholischen Kali beim Kochen mit amylalkoholischem Kali zu einer als solche existenzfähigen Oxysäure aufspalten.

15 g *Dihydrocarvenolid* (aus d-Carvon) wurden mit 60 g Kali und 120 ccm Amylalkohol 8 Stunden in einer Kupferblase am Rückflußkühler gekocht, dann der Amylalkohol und unangegriffenes Lacton durch Wasserdampf abgeblasen und der vorher auf niedere Temperatur gut abgekühlte Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Um dabei rückgebildete Lactonanteile von freier Oxysäure zu trennen, wurde das erhaltene Produkt noch einmal durch Digestion mit Ammoniak in Lösung gebracht, diese ausgeäthert und der alkalische Rückstand unter starker Abkühlung wieder angesäuert.

Die entstandene *Dihydrocarvenolsäure* wird beim Animpfen leicht fest und kann durch Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol gereinigt werden. Schmelzp. 87°. Da sie im Wasser merklich löslich ist, müssen die bei der Ausfällung entstehenden wäßrigen Laugen ausgeäthert werden. Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden aus je 15 g Dihydrocarvenolid 12 g Dihydrocarvenolsäure erhalten.

30 g Dihydrocarvenolsäure wurden in 60 ccm Methylalkohol gelöst, unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und die Mischung etwa 36 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Öl mit Soda gewaschen. Bei

Digitized by Google

ausreichender Abkühlung erstarrt dabei der erhaltene Ester. Er wird mit Äther aufgenommen, die Lösung über Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Der unter 12 mm bei 114° übergehende Ester schmolz nach dem Erstarren und Abpressen auf gekühlten Tontellern bei 15—16°. 37 g des so erhaltenen gechlorten Esters wurden mit einer Lösung von 12 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol eine halbe Stunde gekocht, dann Methylalkohol und unverbrauchter Ester durch einen Dampfstrom entfernt und die entstandene Säure in üblicher Weise isoliert.

Die Säure siedete unter 11 mm bei 142—145° und zeigte:

$d_{20} = 0{,}9975$, $n_D = 1{,}4747$.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
M	47,34	47,39

Für eine Säure, die aus gewöhnlicher Pulegensäure durch den Hydrochlorester hindurch früher bereitet war, ist gefunden:[1])

Siedepunkt unter 15 mm 145—147°, $d_{21} = 0{,}9955$, $n_D = 1{,}4754$.

Die Säure aus Dihydrocarvenolid war rechtsdrehend.

$S = 1{,}0985$; L (Äther) = 12,9202; $d = 0{,}7345$; $p = 8{,}50$ Proz.; $t = 22°$; $l = 2$ dm; $\alpha_D = +4{,}08°$; $[\alpha]_D = +32{,}67$.

Analyse des *Silbersalzes*: 0,2195 g gaben 0,868 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_2Ag$	Gef.
Ag	39,25	39,54

Nun wurde die Säure durch das Chlorid in das *Amid* übergeführt und hier dieselbe Erfahrung gemacht, wie bei der aus Hydropulegensäureester gewonnenen Säure. Man erhält entweder bei 152° schmelzendes Amid oder bei 123° schmelzendes (bzw. Gemische), ohne daß die Bedingungen, unter denen das hochschmelzende Amid sich bildet, bisher genau angegeben werden können. Als der Hydrochlorester aus Dihydrocarvenolsäure einmal statt durch nur $^1/_2$stündiges durch $1^1/_2$stündiges Kochen

[1]) Diese Annalen **300**, 261 (1898).

Digitized by Google

mit Natriummethylat zerlegt war, wurde nur das niedrig schmelzende Amid erhalten, das sich als rechtsdrehend erwies:

S = 0,7103; L(Methylalkohol) = 6,3761; d = 0,8096; p = 11,14 Proz.; t = 21°; l = 1 dm, $\alpha_D = +2{,}15°$; $[\alpha]_D = +24{,}95$.

Bei der Reduktion dieses Amids nach dem früher angegebenen Verfahren[1]) wurde gesättigtes, bei 150—151° schmelzendes Dihydropulegensäureamid erhalten. An der Identität der aus Hydrochlorpulegensäureester einerseits, aus Dihydrocarvenolsäure anderseits gewonnenen Säure $C_{10}H_{16}O_2$ kann ein Zweifel nicht obwalten. Sie wurde aber weiter durch folgende Versuche belegt.

Ein Teil der Säure $C_{10}H_{16}O_2$ aus Dihydrocarvenolsäure wurde mit Permanganat oxydiert und dabei das charakteristische bei 129° schmelzende *Oxylacton* $C_{10}H_{16}O_3$ erhalten.[2]) (Mischschmelzpunkt.)

Ein anderer Teil wurde 20 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gekocht. Dabei fand teilweise Lactonisierung statt. Nach Entfernung der ungesättigten Anteile aus dem Rohlacton durch Digestion mit eiskalter 1 prozentiger Permanganatlösung konnte ein beim Abkühlen erstarrendes Lacton erhalten werden, das nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 28° schmolz, während für Pulegensäurelacton 30—31° gefunden ist. Bei einer Mischung von Präparaten verschiedenen Ursprungs fand keine Schmelzpunkterniedrigung statt.

---

[1]) Diese Annalen **392**, 58 (1912).

[2]) Diese Annalen **289**, 353 (1896).

Digitized by Google

Über das α-Naphthoesäuresulfinid;

von *Kurt Kalcher.*

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend.]

(Eingelaufen am 5. Juni 1916.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche bilden den Anfang der Promotionsarbeit des Dipl.-Ing. Kurt Kalcher, dem es leider nicht vergönnt war, die Arbeit zum Abschluß zu bringen. Er fiel für sein Vaterland als Oberleutnant und Kompagnieführer in der Champagneschlacht im Februar 1915. Bei der Nachprüfung und teilweisen Ergänzung der Versuche wurde ich von Herrn Stud. Frederich Wilking in dankenswerter Weise unterstützt.

Das 2-Sulfon-1-naphthoesäureimid, ein Saccharin der Naphthalinreihe, wurde in Anlehnung an die Vorschrift dargestellt, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik für die Herstellung des Methylsaccharins oder p-Methylbenzoesäuresulfinids gibt.[1]) 1,2-Naphthylaminsulfonsaures Natron wurde im wesentlichen nach den Angaben des Deutschen Reichspatents Nr. 72833 durch Erhitzen von naphthionsaurem Natron mit Naphthalin bereitet. Beim Arbeiten im kleinen Maßstabe empfahl es sich, die Schmelze in einem Kupfertiegel mit wassergekühltem Deckel unter öfterem Umrühren im Ölbade zu erhitzen, nach Absitzen des Salzes den größten Teil des Naphthalins abzugießen und für eine weitere Schmelze zu benutzen. So wurden nach $4^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 220° (Ölbadtemperatur) meist 80 Proz. der theoretischen Ausbeute gewonnen. In einem Falle wurden nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 240° (Ölbad) aus 100 g naphthionsaurem Natron 60 g 1,2-naphthylaminsulfonsaures Natron aus dem abgesetzten Salz, und 10 g aus dem abgegossenen

[1]) D. R.-P. 48583. Kl. 12.

Digitized by Google

Naphthalin gewonnen, außerdem wurden aus den Filtraten durch Salzsäure 12 g unveränderte Naphthionsäure abgeschieden.

Die Diazotierung der 1,2-Naphthylaminsulfonsäure geschah nach der Vorschrift von Cleve.[1]) Nur zeigte es sich, daß das naphthylaminsulfonsaure Natron in der vorgeschriebenen Menge Wasser in der Kälte nicht gelöst bleibt; das Salz — am besten verwendet man es feucht, da es sonst schwer benetzt wird — wurde daher in der Nitritlösung möglichst fein aufgeschlemmt und dann in die Salzsäure gegossen. Die Ausbeute entsprach fast der berechneten. Die Überführung der Diazoverbindung in α-cyannaphthalin-β-sulfonsaures Kali und Cyannaphthalinsulfonchlorid gelang glatt nach den Angaben von Friedländer und Woroshzow.[2]) Man verarbeitet die Diazoverbindung am besten ebenfalls in feuchtem Zustande. Die Ausbeute an reinem Kalisalz betrug 72 Proz. der theoretischen. Bei der Herstellung des Chlorids ist möglichst reines Phosphorpentachlorid zu verwenden, zum Umkrystallisieren erwies sich ein Gemisch von 2 Volumen Toluol und 1 Volumen Ligroin (Kp. 70—135°) als geeignet. Die Ausbeute an gereinigtem Chlorid, Schmelzp. 142°, betrug etwa 60 Proz. der berechneten; durch nochmaliges Umkrystallisieren konnte der Schmelzpunkt auf 143—144° erhöht werden. Friedländer und Woroshzow geben 141—142° an.

Zur Überführung in das α-Cyannaphthalin-β-sulfamid löst man 10 g Cyannaphthalinsulfonchlorid in 80 ccm heißem, über Natrium getrocknetem Benzol und leitet in der Wärme etwa eine halbe Stunde getrocknetes Ammoniakgas ein. Das ausgeschiedene Amid wird abgesaugt und durch Waschen mit Wasser vom Salmiak befreit; es ist für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein. Erhalten wurden 8,6—8,8 g, oder 93—95 Proz. der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3474 (1891).

[2]) Diese Annalen 388, 8 (1912).

Digitized by Google

berechneten Menge. Das Amid ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol sehr wenig löslich, es krystallisiert am besten aus heißem Pyridin, wobei allerdings etwa die Hälfte in Lösung bleibt. Durch Verdünnen mit Alkohol und Impfen kann man auch dieses wieder abscheiden. Die schön ausgebildeten Kryställchen zeigen unter dem Mikroskop aragonitähnliche Gestalt: nur scheinen sie dem monoklinen System anzugehören. Die meist oben liegende Pinakoidfläche stellt einen Rhombus dar, dessen Winkel zu 81° und 99° bestimmt wurden. Die im spitzen Winkel gelegene Richtung kleinster optischer Elastizität bildet mit der Kante einen Winkel von 15°. Die Krystalle zersetzen sich langsam zwischen 300 und 340°.

0,1206 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 13° und 736 mm Druck; entsprechend 12,25 Proz. N; berechnet für $C_{11}H_6N_2SO_2$ 12,07 Proz.

α-Naphthoesäuresulfinid, $C_{10}H_6\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$.

4,64 g (20 Millimole) Cyannaphthalinsulfonamid werden in 90 ccm Wasser suspendiert, 250 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge (25 Millimole NaOH) zugesetzt und 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die lauwarme Lösung wird mit 30 ccm 10prozentiger Salzsäure versetzt und etwa eine halbe Stunde mäßig warm erhalten. Nach völligem Erkalten wird das ausgeschiedene Gemisch von Sulfinid und dem Natronsalz einer als Nebenprodukt entstandenen Säure abgesaugt und mit Wasser gedeckt. Entweder gewinnt man daraus das Sulfinid durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder, besser, man kocht mit etwa 100 ccm Wasser aus, wobei annähernd reines Sulfinid vom Schmelzp. 244° (Sintern bei 240°) zurückbleibt. Das Filtrat wird entweder eingedampft und hinterläßt dann das Natronsalz der erwähnten Säure, oder man fällt die freie Säure durch Zusatz von 15 ccm 10prozentiger Salzsäure. Man erhält 2,1—2,2 g, entsprechend 45—47 Proz. der berechneten Menge an Sulfinid und etwa 1 g der Säure.

Digitized by Google

Das schwach gelb gefärbte Naphthoesäuresulfinid läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht völlig entfärben. Am besten verteilt man es in wenig heißem Wasser, fügt Natriumcarbonatlösung hinzu, wobei es unter Kohlensäureentwicklung in Lösung geht, und entfärbt mit Tierkohle. Beim Erkalten scheidet sich das namentlich in Gegenwart von Natronsalzen ziemlich schwerlösliche Natronsalz des Sulfinids in langen, flachen, meist sehr spitzen Nadeln aus, die in der Längsrichtung die größte optische Elastizität besitzen. Durch Lösen in heißem Wasser und Zusatz von Salzsäure gewinnt man daraus das reine Sulfinid. Dieses schmilzt bei 244° und krystallisiert in kleinen, meist zu Büscheln oder Warzen vereinigten unscharf begrenzten Prismen, deren kleinste optische Elastizität in der Längsrichtung liegt.

I. 0,1184 g gaben nach Messinger 0,2518 CO_2.
II. 0,2322 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.
III. 0,3153 g „ 18,0 ccm „ „ 15° „ 740 mm „
IV. 0,1278 g „ 0,1300 $BaSO_4$.

	Ber. für	Gef.			
	$C_{11}H_7NSO_3$	I	II	III	IV
C	56,65	56,70	—	—	—
N	6,00	—	6,22	6,48	—
S	13,73	—	—	—	13,79

Im Gegensatz zu dem intensiv süßen Saccharin und Methylsaccharin besitzt das α-Naphthoesäuresulfinid einen bitteren Geschmack.

Da die Analyse nicht ergibt, ob das Sulfinid oder die isomere Cyansulfonsäure vorliegt, mußte der Beweis für die erste Möglichkeit besonders erbracht werden. Dies gelang durch die Darstellung der Methylverbindung, welche bei der Spaltung durch Salzsäure Methylamin lieferte, während die Cyansulfonsäure nur Ammoniak geben kann.

0,51 g reines Natriumsulfinid wurden in 3 ccm mäßig warmem Wasser gelöst und zu der warm gehaltenen Lösung tropfenweise reines Dimethylsulfat unter gutem Umschütteln zugesetzt, bis die Lösung sauer reagierte. Dann

Digitized by Google

wurde mit einigen Tropfen Sodalösung neutralisiert, mit Dimethylsulfat geschüttelt bis zum Eintritt saurer Reaktion und nach nochmaligem Neutralisieren mit Soda die ausgeschiedene Methylverbindung, 0,2 g, abgesaugt und mit wenig warmem Wasser gedeckt. Das Filtrat erstarrte in der Saugflasche durch ausgeschiedenes Natriumsulfinid. Dieses wurde durch mäßiges Erwärmen in Lösung gebracht und gab, in der angegebenen Weise mit Dimethylsulfat und Soda behandelt, weitere 0,15 g Methylsulfinid. Aus dem Filtrat wurden durch die aussalzende Wirkung des Natriummethylsulfats noch 0,15 g Sulfinidnatrium abgeschieden und aus dem Filtrat davon durch Salzsäure noch 0,02 g freies Sulfinid. Aus 0,35 g umgesetztem Sulfinid wurden also 0,35 g Methylverbindung, d. h. die berechnete Menge erhalten, außerdem das nicht veränderte Sulfinid nahezu vollständig zurückgewonnen. 0,35 g der rohen Methylverbindung gaben, aus Alkohol umkrystallisiert, 0,24 g ganz reines α-Naphthoesäuremethylsulfinid vom Schmelzp. 220—221°. Die Krystalle stellten lange, flache Blättchen dar, die entweder unter Winkeln von 132° und 48° gegen die Längskanten schräg abgeschnitten waren oder so zugespitzt, daß die Winkel mit beiden Längskanten 132° betrugen, der Winkel an der Spitze 96°. Die Richtung größter optischer Elastizität fiel mit der Längsrichtung zusammen. Das Methylsulfinid ließ sich nur sehr schwer verseifen, beim Kochen mit konz. Kalilauge entwickelte es sehr langsam alkalisch reagierende Dämpfe. Auch nach 2stündigem Erhitzen mit 35prozentiger Salzsäure auf 150° war nur ein kleiner Teil verseift. Die vom Ungelösten filtrierte Lösung hinterließ nur sehr wenig Ammonsalz, doch genügte die Menge, um es durch die Carbylaminreaktion und die Krystallform des Platindoppelsalzes als salzsaures Methylamin zu erkennen. Das Platindoppelsalz krystallisierte in sechsseitigen Blättchen, deren Winkel 120° maßen. Senkrecht zur Fläche erwiesen sich die Blättchen als einfach, bei schräger Durchsicht als doppeltbrechend, gehörten also

Digitized by Google

dem hexagonalen System an. Von den regulären Oktaedern des Platinsalmiaks konnte keine Spur entdeckt werden.

Das beim Auskochen des rohen Naphthoesäuresulfinids mit Wasser gelöste Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, es krystallisiert daraus in sehr kleinen, länglichen, rhombisch begrenzten Blättchen, deren spitzer Winkel 80° beträgt. Die im spitzen Winkel gelegene Richtung kleinster optischer Elastizität bildet mit der Längsrichtung einen Winkel von 7—8°. In heißem Alkohol ist es schwer löslich und krystallisiert daraus in rhombischen Blättchen, deren spitzer Winkel 45° beträgt. Die Auslöschung ist diagonal, die Richtung kleinster optischer Elastizität halbiert den spitzen Winkel.

Die freie Säure wird nur durch stark überschüssige Salzsäure aus dem Salz freigemacht, sie löst sich in der Wärme leicht in Wasser und Alkohol. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in feinen Öltröpfchen ab, die nach einiger Zeit fein krystallinisch werden. Die Kryställchen stellen feine, rhombisch begrenzte Blättchen dar. Der spitze Winkel des Rhombus beträgt 73° und ist meist ganz am Ende gerade abgeschnitten, so daß die abstumpfende kleine Kante die beiden Seiten des Rhombus unter Winkeln von 126,5° schneidet. Die Richtung kleinster optischer Elastizität liegt in der Längsrichtung.

Die Säure zersetzt sich allmählich oberhalb 240° und ist bei 250° vollständig zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit geschmolzen. Sie enthält Stickstoff; nach Analogie des Verhaltens des Cyantoluolsulfonamids kann man vermuten, daß die β-Sulfonamid-α-naphthoesäure vorliegt. Allerdings gelang es hisher nicht, die Säure durch Erhitzen bis 220° in das Sulfinid überzuführen. Es wäre daher auch möglich, daß es sich um Cyannaphthalinsulfonsäure oder Naphthamidsulfonsäure handelt.

Digitized by Google

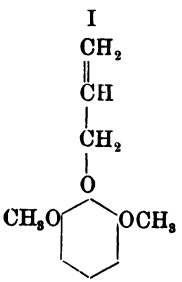
Die Synthese des Elemicins und Isoelemicins;

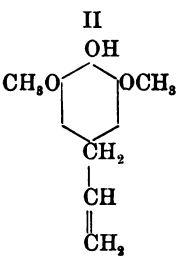
von *F. Mauthner.*

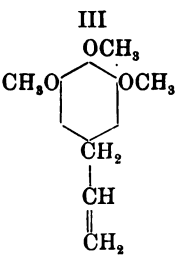
(Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.)

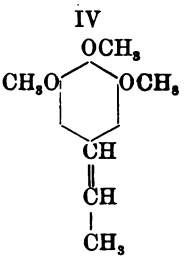
(Eingelaufen am 8. Oktober 1916.)

Vor einigen Jahren hatte F. Semmler[1]) aus den hochsiedenden Bestandteilen des Elemiöles das Elemicin isoliert und in einer Reihe von Arbeiten seine Konstitution aufgeklärt. Frühere Untersuchungen[2]) über Pyrogallolderivate führten mich jetzt zur Synthese des Elemicins. Ich ging aus vom Dimethylpyrogallol, das nach dem Verfahren von Claisen[3]) mittelst Allylbromid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in den *Dimethylpyrogallolallyläther* (I) verwandelt wurde:









Nach den Untersuchungen dieses Forschers lagern sich beim Erhitzen die Allyläther der Phenole derart um, daß die Allylgruppe an den Benzolkern wandert und in diesem Falle das *3,5-Dimethoxy-4-oxyallylbenzol* (II) entsteht. Daß die Umlagerung ausschließlich in diesem Sinne erfolgt, konnte dadurch bewiesen werden, daß letzteres nach der Methylierung und darauffolgender Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Trimethylgallussäure lieferte. Aus dem 3,5-Dimethoxy-4-oxyallylbenzol

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1768, 1918, 2183, 2556 (1908).

[2]) Diese Annalen **395**, 273 (1913).

[3]) Diese Annalen **401**, 21 (1913).

Digitized by Google

entsteht durch Alkylierung mit Dimethylsulfat das *3,4,5-Trimethoxyallylbenzol* (III), welches mit *Elemicin* identisch ist. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali ging dieses in das *3,4,5-Trimethoxypropenylbenzol* (IV) oder *Isoelemicin* über. Die Lage der doppelten Bindung in den letzten beiden Verbindungen wurde durch die Ozonreaktion geprüft, wobei beim Elemicin Trimethylhomogallusaldehyd und beim Isoelemicin *Trimethylgallusaldehyd* entstand. Der auf diesem Wege erhaltene Trimethylhomogallusaldehyd stellt die erste Synthese dieser beim Abbau des Isoelemicins zuerst von Semmler erhaltenen Verbindung dar.

Experimenteller Teil.

2,6-Dimethylpyrogallol-allyläther (Formel I).

60 g Dimethylpyrogallol und 50 g Allylbromid, in 200 ccm Aceton gelöst, wurden mit 55 g gepulvertem Kaliumcarbonat 8 Stunden lang im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Sodann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung kleiner Mengen unveränderten Ausgangskörpers öfter mit zehnprozentiger Natronlauge durchgeschüttelt und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das zurückbleibende Öl durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Siedep. 140—141° unter 14 mm Druck.

0,1689 g gaben 0,3190 CO_2 und 0,0832 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$	Gef.
C	68,04	68,02
H	7,21	7,27

Die Verbindung bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl, welches sich in den üblichen Solventien leicht löst.

4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (Formel II).

104 g 2,6-Dimethylpyrogallolallyläther wurden in einem Literkolben über freier Flamme bis 220° erwärmt.

Digitized by Google

Sobald die Reaktion beginnt, entfernt man sofort die Flamme, wonach unter äußerst stürmischem Aufkochen der Lösung die Umlagerung in einigen Minuten sich vollzieht. Sodann wurde aus einem Claisenkolben mit Glasperlenaufsatz im Vakuum fraktioniert. Die mittlere Fraktion wurde zur weiteren Reinigung nochmals fraktioniert und siedete zwischen 168—169° unter 11 mm Druck.

0,1573 g gaben 0,3915 CO_2 und 0,1019 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$	Gef.
C	68,04	67,92
H	7,21	7,26

Das 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol bildet ein farbloses Öl, welches in verdünnter Natronlauge vollkommen löslich ist.

3,4,5-Trimethoxyallylbenzol (Elemicin) (Formel III).

Die Alkylierung des 4-Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzols führt man am zweckmäßigsten wie folgt aus: 20 g der Substanz werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 60 ccm 10prozentiger Natronlauge übergossen, wobei sich das Natriumsalz des Phenols ausscheidet. Dann fügt man 20 ccm Dimethylsulfat hinzu, erwärmt langsam und wiederholt die obige Operation mit 60 ccm Natronlauge und 20 ccm Dimethylsulfat. Die Lösung zeigt nach kurzem Erhitzen saure Reaktion; man gibt noch 100 ccm Natronlauge hinzu und erhitzt 1 Stunde lang. Die Reaktionsflüssigkeit wird mehrfach mit Äther extrahiert und die Lösung wiederholt mit 10prozentiger Natronlauge gut durchgeschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wird abgedampft und der Rückstand fraktioniert destilliert. Die mittlere Fraktion wurde zwischen 144—147° unter 10 mm Druck aufgefangen.

0,1428 g gaben 0,3624 CO_2 und 0,1000 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	Gef.
C	69,23	69,21
H	7,69	7,83

$d^{20} = 1{,}068$, $n_D^{20} = 1{,}52914$.

Digitized by Google

Zur Feststellung der Lage der Seitenkette wurde die Verbindung oxydiert. 7,2 g wurden in 200 ccm Aceton gelöst und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben im Wasserbade im Laufe einer Stunde mit 29 g gepulvertem Kaliumpermanganat nach und nach versetzt. Sodann wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand zur Lösung des Braunsteins mit Natriumbisulfitlösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schieden sich weiße Krystalle aus, die abfiltriert wurden. Der Rest der entstandenen Säure konnte durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurde aus siedendem Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert.

0,1311 g gaben 0,2728 CO_2 und 0,0678 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$	Gef.
C	56,60	56,75
H	5,66	5,78

Der Körper schmolz bei 167° und zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit der Trimethylgallussäure. Ein Mischschmelzpunkt mit synthetischer Trimethylgallussäure zeigte keine Depression. Da bei diesem Versuch als einziges Oxydationsprodukt in guter Ausbeute die Trimethylgallussäure entstand, so ist damit die Lage der Seitenkette bewiesen.

Zum Nachweis der Lage der doppelten Bindungen beim synthetischen Produkt wurde mit Ozon oxydiert. 10 g der Verbindung wurden, in 10 ccm Benzol gelöst, mit 4 ccm Wasser versetzt und 4 Stunden lang ozonisiert. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, dann nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. Das Destillat zeigte den von Semmler[1]) für den Trimethylhomogallusaldehyd angegebenen Siede-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

punkt; außerdem wurde es durch das *Semicarbazon* identifiziert.

0,1213 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{17}O_4N_3$	Gef.
N	15,73	15,77

Damit ist die Lage der doppelten Bindungen erwiesen und außerdem ist dies die erste Synthese des Trimethylhomogallusaldehyds.

3,4,5-Trimethoxypropenylbenzol (Isoelemicin) (Formel IV).

Zur Umwandlung des 3,4,5-Trimethoxyallylbenzols in 3,4,5-Trimethoxypropenylbenzol wurde dasselbe 24 Stunden lang mit alkoholischem Kali erwärmt. Sodann wurde im Vakuum fraktioniert und die mittlere Fraktion unter 10 mm Druck bei 153—156° aufgefangen.

0,1304 g gaben 0,3309 CO_2 und 0,0916 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	Gef.
C	69,23	69,21
H	7,69	7,85

$d_{20} = 1{,}077$, $n_D^{20} = 1{,}54735$.

Zum Nachweis des Ortes der Doppelbindung in der Seitenkette wurden 4 g der Substanz, in 10 ccm Benzol gelöst, mit 4 g Wasser versetzt und 4 Stunden lang ozonisiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf abgeblasen, aus dem Kolbenrückstand krystallisierte nach dem Erkalten der Trimethylgallusaldehyd aus, der zur weiteren Reinigung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 74°.

0,0980 gaben 0,2195 CO_2 und 0,0550 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_4$	Gef.
C	61,22	61,31
H	6,12	6,27

Das daraus hergestellte Nitrophenylhydrazon zeigte den von mir früher angegebenen[1]) Schmelzpunkt. Die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 920 (1908).

Digitized by Google

Mutterlauge wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Beim Ansäuern der Carbonatlösung konnte daraus durch Extraktion mit Äther die Trimethylgallussäure gewonnen werden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Fräulein Klementin Kelenfy ausgeführt worden.

Budapest, den 4. Oktober 1916.

Berichtigung über die Krystallform der 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihres Glykoldimethyläthers;

von *Heinrich Biltz* und *Fritz Max.*

Bei Zusammenstellung der im 414. Bande dieser Annalen auf Seite 79ff. veröffentlichten Arbeit über 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure und ihre Abkömmlinge ist ein Fehler untergelaufen. Die bei 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäure auf Seite 80 bis 81 angeführte Krystallbeschreibung gehört nicht zu ihr, sondern zu dem auf Seite 81 ihr folgenden 1,9-Diäthyl-3,7-dimethylharnsäureglykoldimethyläther. Die Diäthyl-dimethylharnsäure krystallisiert in kleinen, aber ähnlichen Krystallen von Rhomboedergestalt mit abgestumpften Ecken.

(Geschlossen den 29. Oktober 1917.)

Digitized by Google

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXXII.]

(Eingelaufen am 13. November 1916.)

Über das Verhalten der Nitrosochlorid-Additionsprodukte gegen Chlorwasserstoff abspaltende Mittel.

Allgemeines.

Die durch Addition von Nitrosylchlorid an Äthylenbindungen häufig so leicht entstehenden und gut abscheidbaren Produkte sind bekanntlich für Herstellung gewisser Verbindungstypen, namentlich für die Gewinnung ungesättigter Ketone, besonders wertvolle Substanzen geworden. Daher ist auch angestrebt, sowohl die Darstellungsmethoden für die gewöhnlich in dimolekularer Form (als Bisnitrochloride) sich abscheidenden Verbindungen zu verbessern und zu vereinfachen[1]), als auch die geeignetsten Mittel ausfindig zu machen, um jene Substanzen unter Chlorwasserstoffentziehung in Ketoxime zu verwandeln.[2])

Manchmal geht diese Salzsäureabspaltung allerdings mit so großer Leichtigkeit vor sich, daß besondere Mittel gar nicht erforderlich sind, um sie auszulösen. Ein Beispiel dafür ist jüngst mitgeteilt. β-Thujamenthennitrochlorid geht schon in Berührung mit *heißem Wasser* in Isothujonoxim über[3]). Gewöhnlich muß man sich aber stärker salzsäurebindender Agenzien bedienen, um den

[1]) Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 69.

[2]) a. a. O. S. 90.

[3]) Diese Annalen **408**, 177 (1914).

Digitized by Google

Zweck zu erreichen. So wurde gefunden, daß *Natriumalkoholat*lösungen dafür gute Dienste leisten können. Aber es stellte sich heraus, daß manchmal eine ähnlich große Neigung zum Chlorwasserstoffaustritt besteht wie zum Austausch von Chlor gegen Methoxyl (oder Äthoxyl)[1]) und man in diesen Fällen dann zu Gemischen von ungesättigten Ketoximen mit gesättigten *Methoxyl-* (oder *Äthoxyl-*)ketoximen gelangt.

Ähnliches zeigte sich, als zwecks Salzsäureabspaltung *Natriumacetat* in Eisessiglösung Verwendung fand. Es können bei diesen Umsetzungen *acetylierte Oxyketoxime* entstehen[2]), die bei der Destillation unter Essigsäureabspaltung allerdings leicht in die gewünschten ungesättigten Oxime übergehen, deren Bildung den Vorgang aber doch kompliziert.

Als nun, um solche Substitutionsvorgänge zu vermeiden, zur Salzsäureabspaltung aus dem Nitrosochlorid eines hexacyclischen Kohlenwasserstoffs gelegentlich *Dimethylanilin* Verwendung fand, stellte sich heraus, daß unter den gewählten Bedingungen nicht nur Salzsäure, sondern auch Wasserstoff, unter Entstehung einer aromatischen Verbindung, abgespalten wurde.[3]) Zudem hat die Entfernung von Dimethylanilin aus dem entstandenen Oxim Unbequemlichkeiten im Gefolge.

Bei dieser Sachlage wurde noch nach einem anderen Verfahren gesucht. Neuerdings fand ich nun, daß man unter Vermeidung höherer Temperatur Nitrosochloride mit bestem Erfolg in Oxime überführen kann, wenn man einerseits die relativ gute Löslichkeit der meisten Nitrosochloride in *Aceton*[4]) benutzt und andererseits *Pyridin* als salzsäurebindendes Mittel verwendet.

Es versteht sich von selbst, daß man für die Um-

---

[1]) Diese Annalen **359**, 301 (1908); **360**, 39, 50, 96 (1908).

[2]) Diese Annalen **374**, 204, 205, 218 (1910); **379**, 135 (1910); **389**, 190 (1912).

[3]) Diese Annalen **360**, 41 (1908).

[4]) Diese Annalen **336**, 43 (1904).

Digitized by Google

setzungen statt von Nitrosochloriden ebensogut von Nitrosaten ausgehen kann.

Als Beispiel für die Art der Durchführung der Umsetzung diene die Abwandlung von *Limonennitrosochlorid* in *Carvoxim.*

Durch Zusammenbringen von Limonen, Äthylnitrit und konzentrierter Salzsäure in bekannter Weise dargestelltes Limonennitrosochlorid wird durch gutes Auswaschen mit Aceton (oder auch durch Krystallisation daraus) gereinigt, wobei man nicht nötig hat, auf eine Trennung der bekanntlich gleichzeitig entstehenden α- und β-Modifikation Bedacht zu nehmen. 7 g Nitrosochlorid wurden mit 3 ccm Pyridin und 6 ccm Aceton übergossen und im Wasserbad 10—15 Minuten erwärmt. Es tritt vollkommene Lösung ein, und wenn man die ausgegossene noch warme Flüssigkeit mit etwas Wasser versetzt, scheidet sich das entstandene Carvoxim bald krystallinisch aus, oder wird nach dem Animpfen sofort fest. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Im Laufe der zu entsprechenden Zwecken in letzter Zeit angestellten Versuche wurde nun weiter die unerwartete Beobachtung gemacht, daß bei gewissen Nitrosochloriden durch Anwendung verschiedener salzsäurebindender Mittel auch in auffallender Weise die *Richtung der Salzsäureabspaltung beeinflußt werden kann.*

Das zeigte sich bei der Untersuchung der so leicht erhältlichen Nitrosochloride der Terpineole.

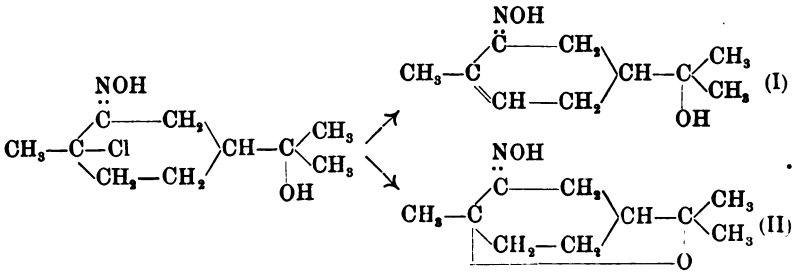
α-Terpineolnitrosochlorid spaltet nach ganz verschiedenen Richtungen Chlorwasserstoff ab, je nachdem man es mit Natriumacetat in Eisessiglösung, oder mit Pyridin und Aceton als Lösungsmittel in Umsetzung bringt.

Im ersteren Fall entsteht so gut wie ausschließlich ein *gesättigtes* Oximoxyd (II), im letzteren das bekannte *ungesättigte* Oxyoxim (I).

Folgende Formeln, bei denen das Nitrosochlorid

Digitized by Google

monomolekular geschrieben ist, verdeutlichen den verschiedenen Verlauf der Reaktion:



Das Weitere ergibt sich aus den im folgenden mitgeteilten Tatsachen.

Verhalten des α-Terpineolnitrosochlorids gegen Chlorwasserstoff abspaltende Mittel.

(Mitbearbeitet von *Johanna Wolff*.)

Die Untersuchung über das Verhalten des α-Terpineolnitrosochlorids gegen *alkoholisches Alkali* hat mit zur Aufklärung der Konstitution des Terpineols geführt. Es entsteht bei dieser Umsetzung[1]) das Oxim eines Oxyketons (s. o. I), das s. Z. als Oxydihydrocarvoxim bezeichnet wurde, das man jetzt aber exakter *Oxy-8-carvotanacetoxim* oder *Δ^6-Oxy(8)-menthenonoxim-2* benennen wird.

Es zeigte sich bei Darstellungen in größerem Maßstabe, daß das ungesättigte Oxim infolge anhaftender indifferenter Verunreinigungen manchmal schlecht zur Krystallisation zu bringen ist. Man kann sich zur Reinigung dann des Kunstgriffs bedienen, daß man das Rohprodukt mit *kalter* verdünnter Schwefelsäure digeriert, die nicht in Lösung gehenden Verunreinigungen durch Aufnahme mit Äther entfernt und die saure Lösung unter Abkühlung sogleich mit Ammoniak neutralisiert. Schüttelt man nun mit Äther aus, so erhält man nach

[1]) Diese Annalen 291, 346 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1774 (1895).

Digitized by Google

Verdunsten des Lösungsmittels alsbald das reine, bei 133—134° schmelzende ungesättigte Oxim.

Viel bequemer, in ausgezeichneter Ausbeute und großer Reinheit erhält man nun dasselbe Oxim, wenn man folgendes Verfahren einschlägt.

16 g α-Terpineolnitrosochlorid werden mit 8 ccm Pyridin und 24 ccm Aceton übergossen und 10—15 Minuten auf siedendem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Man gießt dann die noch warme Flüssigkeit unter Zusatz von zunächst nur wenig Wasser in eine flache Schale und läßt das Lösungsmittel mit dem noch überschüssig vorhandenen Pyridin verdunsten. Es scheidet sich nach einiger Zeit das Oxim in Krystallkrusten aus, die man auf Glaswolle abfiltriert. In der dickflüssigen, Pyridinchlorhydrat enthaltenden Mutterlauge bleibt noch reichlich Oxim gelöst, das man durch Wasserzusatz und weiteres Eindunstenlassen der Flüssigkeit gewinnt.

Zwecks Reinigung wird das Oxim mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann, wie früher angegeben[1]), aus Methylalkohol umkrystallisiert. Darauf zu achten ist, daß das Oxim in Wasser merklich löslich ist und sogar aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert werden kann.

Ehe die eben beschriebene Methode, die das bei 134° schmelzende ungesättigte Oxim bequem in größerer Menge rein darzustellen erlaubt, aufgefunden war, wurde versucht, die Verbindung aus dem α-Terpineolnitrosochlorid durch Umsetzung mit *Natriumacetat* in essigsaurer Lösung zu erhalten. Es stellte sich aber heraus, daß die Reaktion unter diesen Bedingungen in ganz anderer Weise verläuft und zwar unter Entstehung der Verbindung II (s. oben).

1 Tl. α-Terpineolnitrosochlorid wird mit der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat verrieben, mit der fünffachen Menge Eisessig übergossen und bis zu erfolgter Umsetzung erwärmt.

[1]) Diese Annalen **291**, 347 (1896).

Digitized by Google

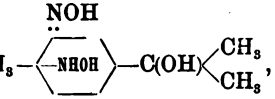
Nach Zusatz von Wasser zu der erkalteten Masse und Neutralisation mit Alkali scheidet sich eine krystallinische Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 139° schmilzt.

0,1326 g gaben 0,3187 CO_2 und 0,1093 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$	Gef.
C	65,52	65,55
H	9,36	9,22

Die Verbindung hat also dieselbe Zusammensetzung wie das bei 133—134° schmelzende Oxy-(8)-carvotanacetonoxim (Δ^6-Oxy-(8)-menthenonoxim-2), ist aber davon vollkommen verschieden.

Sie verhält sich gegen Permanganat *gesättigt*, während das auf anderem Wege aus α-Terpineolnitrosochlorid dargestellte Oxim ungesättigt ist.

Bei näherer Untersuchung erwies sich nun die bei 139° schmelzende gesättigte Substanz als identisch mit einer Verbindung, die vor einiger Zeit von Cusmano und Linari[1]) gleichfalls aus dem α-Terpineolnitrosochlorid, aber auf einem Umwege erhalten worden ist. Die Genannten erhielten nämlich bei der Umsetzung von α-Terpineolnitrosochlorid mit *Hydroxylamin* das Hydroxylaminoxim  , das beim Erwärmen mit Wasser auf 100° das bei 139° schmelzende Oximoxyd lieferte.

Die Identität der auf verschiedenem Wege gewonnenen Produkte konnte durch das Studium des Verhaltens leicht festgestellt werden.

Durch Einwirkung von Mineralsäuren auf die oben beschriebene Verbindung entstand das bekannte, bei 63° schmelzende *Ketolacton der Homoterpenylsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$.

0,1182 g gaben 0,2795 CO_2 und 0,0949 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef.
C	65,17	65,30
H	8,76	8,98

[1]) Zentralblt. 1912, I, 1012.

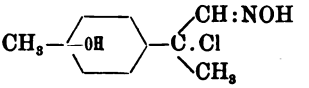
Digitized by Google

Wurde die bei 139° schmelzende Substanz in Eisessiglösung kurze Zeit mit wenig Schwefelsäure erwärmt, so konnte gleichfalls die Bildung desselben mit Wasserdämpfen flüchtigen Lactons konstatiert werden. Bei der Oxydation mit Chromsäure ohne Anwendung eines Lösungsmittels wurde *Cineolsäure* daraus erhalten.

Verhalten des β-Terpineolnitrosochlorids bei der Chlorwasserstoffabspaltung.

(Mitbearbeitet von *Margarete Walter.*)

Bei der Umsetzung des *β-Terpineolnitrosochlorids*, dem (monomolekular geschrieben) die Formel:



zuerteilt werden muß, mit Natriummethylat war früher[1]) ein nicht gut charakterisiertes Produkt erhalten worden, dessen Hydrolyse, je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen, zu verschiedenen Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ führte. Die eine verhielt sich wie ein *Aldehyd*, dessen Semicarbazon bei 209° schmolz, die andere wie ein *Keton*, das ein bei 218° schmelzendes Semicarbazon gab.

Die am α-Terpineolnitrosochlorid gemachten, oben mitgeteilten Erfahrungen, ließen es wünschenswert erscheinen zu untersuchen, ob sich nicht auch aus dem Nitrosochlorid des β-Terpineols, je nach den gewählten Versuchsbedingungen, verschiedene Produkte würden erhalten lassen. Daß das der Fall ist, geht aus dem folgenden hervor.

1. Verhalten des β-Terpineolnitrosochlorids gegen Pyridin.

Da sich in anderen Fällen eine mit Aceton verdünnte Pyridinlösung als ein sehr geeignetes Mittel erwiesen hatte, um den Nitrosochloriden bei niederer Tem-

[1]) Diese Annalen **345**, 130 (1905).

Digitized by Google

peratur Salzsäure zu entziehen und sie dadurch glatt in ungesättigte Oxime zu verwandeln, wurde auch hier diese Methode in Anwendung gebracht.

Über die Gewinnung des *β-Terpineolnitrosochlorids* ist den früheren Angaben nichts hinzuzufügen. Zur Reinigung des Rohpräparats empfieht es sich, dieses zunächst mit verdünntem Aceton auszuwaschen, bis es farblos ist, und dann aus reinem Aceton unter Zusatz von wenig Wasser umzukrystallisieren.

6 g Nitrosochlorid wurden mit 3 ccm Pyridin und 9 ccm Aceton unter beständigem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt, bis unter Aufschäumen Reaktion eintrat, die dann von selbst zu Ende geht. Beim Erkalten scheidet sich Pyridinchlorhydrat aus. Ein festes Oxim konnte aus dem Reaktionsprodukt nicht isoliert werden, bei Zusatz von Wasser löst es sich fast vollständig auf. Auf diesem Wege konnte also das erwartete Oxyoxim nicht von entstandenem Pyridinchlorhydrat befreit werden. Um eine Isolierung zu ermöglichen, wurde folgendermaßen verfahren. Das in Wasser gelöste Reaktionsprodukt wurde mit der für Bindung aller entstandenen Salzsäure theoretisch nötigen Menge reiner Natronlauge versetzt und dann ausgeäthert. In den Äther ging Pyridin und das entstandene Oxim. Nun wurde durch schwaches Erwärmen, zuletzt im Vakuum, alles Pyridin und aller Äther fortgesaugt und der Rückstand im Eikolben bei gutem Vakuum der Destillation unterworfen. Dabei trat teilweise Zersetzung ein. Die Mittelfraktion, eine wenig gefärbte, glasige Masse, gab bei der Analyse Zahlen, die darauf schließen lassen, daß man es hier in der Tat mit dem erwarteten Oxyoxim zu tun hat:

I. 0,3161 g gaben 0,7532 CO_2 und 0,2679 H_2O.
II. 0,2823 g „ 0,6753 CO_2 „ 0,2404 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}(OH)(NOH)$	Gef. I	Gef. II
C	65,52	64,99	65,24
H	9,35	9,48	9,53

Digitized by Google

Das Oxyoxim erwies sich als *ungesättigt* und verhielt sich bei der Hydrolyse mit Säuren genau so, wie das bei der Umsetzung des Nitrosochlorids mit Natriummethylat entstehende Produkt (s. oben). Man darf also schließen, daß das durch Salzsäureabspaltung aus dem β-Terpineolnitrosochlorid entstehende *ungesättigte Oxyoxim* ein *nicht krystallisierendes* Produkt ist.

2. *Umsetzung des β-Terpineolnitrosochlorids in Berührung mit Alkoholen.*

Seinerzeit war schon beobachtet worden[1]), daß, wenn man β-Terpineolnitrosochlorid mit Alkohol überschichtet sich selbst überläßt, Chlorwasserstoffabspaltung eintritt. Bei weiterer Untersuchung stellte sich heraus, daß unter diesen Verhältnissen ein chlorfreies, *krystallisiertes* Produkt entsteht. Die Annahme, daß man es hier mit einem krystallisierten Oxyoxim $C_{10}H_{17}O_2N$ zu tun habe, fand durch die zuerst von Herrn Goodwin[2]) ausgeführten Analysen aber keine Stütze. Goodwin, der das Präparat aus Methylalkohol umkrystallisierte, kam allerdings zu der Ansicht, daß ein mit Methylalkokol krystallisierendes Oxyoxim vorläge.

Zwecks Gewinnung des Präparats wurde zunächst folgendermaßen verfahren:

22 g β-Terpineolnitrosochlorid wurden mit 200 ccm 90prozentigem Äthylalkohol überschichtet und bei Zimmertemperatur etwa 14 Tage lang sich selbst überlassen. Das Nitrosochlorid löst sich allmählich auf, wobei die Flüssigkeit erst eine helle, dann tiefer rote Färbung annimmt. Nun neutralisiert man die vorhandene Chlorwasserstoffsäure durch Hinzufügen einer Lösung von 10 g Kaliumbicarbonat in 25 ccm Wasser, saugt von ausgeschiedenem Chlorkalium ab und überläßt das Filtrat in offenen Gefäßen der Verdunstung. Es scheidet sich eine krystallinische Masse aus. Als diese zwecks Reini-

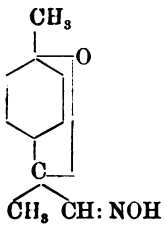
[1]) Diese Annalen **345**, 131 (1905).

[2]) Inaug.-Diss. Göttingen 1907.

Digitized by Google

gung mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, ergaben sich für das unglatt etwas über 100° schmelzende Präparat Analysenwerte, die in der Tat auf Vorhandensein eines mit Methylalkohol krystallisierten Oxyoxims $C_{10}H_{17}O_2N + CH_3OH$ gedeutet werden konnten, wofür sich berechnet: C = 61,35 Proz. und H = 9,83 Proz.

Auf Mitteilung der zahlreich ausgeführten Analysen mag verzichtet werden, da der Fortgang der Untersuchung zeigte, daß man es mit solchem methylalkoholhaltigen, ungesättigten Oxyoxim keinesfalls zu tun hat. Die Verbindung erwies sich nämlich als vollständig *gesättigt*. Die nächstliegende Annahme, daß die Reaktion — analog wie es beim *α*-Terpineolnitrosochlorid beobachtet war — unter Bildung eines gesättigten *Oxydoxims*



verlaufen sein möchte, war auch nicht haltbar, da dieses denselben Kohlenstoffgehalt wie das ungesättigte Oxyoxim besitzt, der etwa 4 Proz. höher als der durchschnittlich gefundene liegt.

Zur Gewinnung größerer Klarheit über die vorliegenden Verhältnisse wurden daher folgende Versuche ausgeführt.

Das in erst angegebener Weise durch Umsetzung mit Äthylalkohol bereitete Produkt wurde nicht aus Methylalkohol, sondern aus *Äthylalkohol* umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde ein besser krystallisierendes, aber niedriger (85—95°) schmelzendes Produkt erhalten. Zahlreich ausgeführte Analysen führten zu den Durchschnittswerten: C = 61,59 Proz., H = 10,35 Proz., N = 6,26 Proz. Diese Analysen stimmen auffallenderweise wieder ziemlich annähernd auf ungesättigtes Oxyoxim + 1 Mol. Methyl-

Digitized by Google

alkohol. Da letzterer aber gar nicht zur Verwendung gekommen war, so ist die Übereinstimmung als eine rein zufällige erkannt. Weil die Analysenwerte verschiedener Krystallfraktionen auch voneinander abwichen, so war auf Vorhandensein von Gemengen zu schließen, die durch Krystallisation aus Alkohol nicht leicht trennbar waren.

Deshalb wurde das Produkt aus Benzol umkrystallisiert. Dabei wurde ein pulverförmiges, bei 94—97° schmelzendes Präparat erhalten, dessen Analyse ergab:

I. 0,1749 g gaben 0,4033 CO_2 und 0,1618 H_2O.
II. 0,1433 g „ 0,3317 CO_2 „ 0,1332 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N + C_2H_5OH$	Gef. I	Gef. II
C	62,82	62,89	63,13
H	10,45	10,35	10,40

Diese Zahlen stimmen ausreichend auf ungesättigtes Oxyoxim $C_{10}H_{17}O_2N + 1$ Äthylalkohol. Die vorliegende Verbindung ist aber ganz gesättigt und Äthylalkohol *als solcher* ist darin nicht enthalten. Man hat es vielmehr augenscheinlich mit einer *Äthoxylverbindung* zu tun, die durch Austausch von Chlor des Nitrosochlorids gegen Äthoxyl zustande gekommen ist:

$$C_{10}H_{17}(OH).NOCl + C_2H_5OH = HCl + C_{10}H_{17}(OH)NO(OC_2H_5).$$

Diese Verbindung ist aber wenig beständig. Krystallisiert man sie aus Methylalkohol um, so kommt man zu einem Produkt, das höher (wenn auch unscharf) schmilzt und einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweist. Bei der Destillation im Vakuum erleiden die Krystalle weitgehende Zersetzung. In den flüchtigsten Anteilen des Destillats ließ sich Äthylalkohol (Überführung in Jodoform und in Essigester) nachweisen. Die höheren Fraktionen bildeten eine glasige Masse, die sich als ein Gemenge von unzersetzt gebliebener Substanz und nicht krystallisierenden Anteilen erwies.

Um die nicht weiter überraschende Reaktion — Austausch von Chlor gegen Äthoxyl — unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch Variation festzulegen,

Digitized by Google

wurde nun versucht, bei der Umsetzung des Nitrosochlorids den Äthylalkohol durch *Methyl*alkohol zu ersetzen.

22 g β-Terpineolnitrosochlorid wurden, mit 200 ccm 90prozentigem *Methylalkohol* überschichtet, sich selbst überlassen. Das Nitrosochlorid ging dabei schneller in Lösung als bei Verwendung von Äthylalkohol. Schon nach 8 Tagen war eine klare, schwach rot gefärbte Lösung entstanden, die mit Kaliumbicarbonatlösung genau neutralisiert und zur Krystallisation gestellt wurde.

Die so erhaltenen Krystalle waren weniger gut ausgebildet, als die bei ausschließlicher Anwendung von Äthylalkohol erhaltenen, zeigten den weit höheren Schmelzpunkt 120—121° und bestanden auch aus einer völlig gesättigten Verbindung. Die Erwartung, daß man es hier nun mit der durch Austausch von Chlor entstandenen Methoxylverbindung $C_{10}H_{17}(OH)NO(OCH_3)$ zu tun habe, fand durch die Analyse aber keineswegs Bestätigung. Der Kohlenstoffgehalt blieb vielmehr erheblich hinter den berechneten Werten zurück.

I. 0,1800 g gaben 0,3955 CO_2 und 0,1519 H_2O.
II. 0,1560 g „ 0,3435 CO_2 „ 0,1390 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{10}H_{17}O_2N + CH_4O$	$C_{10}H_{17}O_2N + H_2O$	I	II
C	61,35	59,65	59,93	60,05
H	9,83	9,52	9,44	9,97

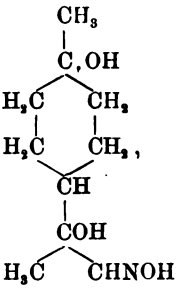
Aus diesem Befund könnte man schließen, daß hier ein Austausch von Chlor gegen Hydroxyl stattgefunden habe und daß ein Dioxyoxim vorläge. Das kann aber nicht als sicher gestellt gelten. Denn nach der Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln wurden wiederum Anteile gewonnen, die höheren, mit der Methoxylverbindung ziemlich gut übereinstimmenden Kohlenstoffgehalt zeigten.

Von der Äthoxylverbindung unterschied sich die bei Anwendung von Methylalkohol erhaltene, höher schmelzende wesentlich dadurch, daß sie beim Erhitzen im Vakuum nur geringe Zersetzungserscheinungen hervortreten ließ.

Man kommt nach den bisher gemachten Beobachtungen

Digitized by Google

zu dem Schluß, daß bei der Einwirkung von *Alkoholen* auf β-Terpineolnitrosochlorid das Chlor gegen den Alkoholrest OR ausgetauscht werden kann, daß bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber auch OH an Stelle von Cl tritt, bzw. daß zuerst entstandene Äthoxyl- oder Methoxylverbindung durch Wasser z. T. zerlegt wird, unter Entstehung des Terpinderivats



und daß dieses seinerseits unter Wasserabspaltung z. T. in das oben schon erwähnte Oxyd überzugehen vermag. So entstehen *Gemenge*, deren Trennung noch nicht glatt durchgeführt ist.

Von Interesse war die Feststellung des Verhaltens der verschiedenen, unter Vermittelung von *Alkoholen* aus dem Nitrosochlorid erhaltenen *gesättigten* krystallisierten Verbindungen bei der Hydrolyse mit Säuren. Es zeigte sich, daß dabei immer ein und dieselbe Verbindung $C_{10}H_{14}O$ auftritt, gleichgültig, ob man *Oxalsäure* oder *Schwefelsäure* für die Zerlegung in Anwendung bringt, nämlich das langsam an Semicarbazid gehende *Keton*, dessen Semicarbazon bei 218° schmilzt. Dasselbe Keton erhält man, wenn das durch Umsetzung des β-Terpineolnitrosochlorids mit Natriummethylat oder mit Pyridin entstehende *ungesättigte* Oxim mit *Schwefelsäure* hydrolysiert wird, während die letzterwähnte Verbindung beim Erwärmen mit *Oxalsäure* ein aldehydartiges Spaltungsprodukt $C_{10}H_{14}O$ liefert, dessen Semicarbazon bei 209° schmilzt. Zu dem Keton kann man übrigens auch — wenngleich in sehr schlechter Ausbeute — gelangen, wenn man krystallisiertes

Digitized by Google

β-Terpineolnitrosochlorid mit Schwefelsäure (1:4) etwa 10 Minuten kocht und dann mit Wasserdampf destilliert.

Die Ausbeuten an dem Keton $C_{10}H_{14}O$ sind, wie früher schon angegeben wurde, stets sehr mangelhaft, weil bei der Darstellung weitgehende Verharzung eintritt. Bei der Zerlegung des mit Alkohol aus dem Nitrosochlorid gewonnenen krystallisierten Produkts mit Schwefelsäure ist s. Z. von Goodwin eine etwas größere Menge des Ketons dargestellt, dessen Eigenschaften noch einmal bestimmt wurden. Sie stimmten mit den früher schon angegebenen[1]) überein. Gefunden wurde:

Siedep. 223°, d = 1,0045, n_D = 1,4958 bei 20°. Das *Oxim* schmilzt bei 125°.

Bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung nimmt das Keton nur 2 Wasserstoffatome auf. Es entsteht dabei der *Alkohol* $C_{10}H_{16}O$ vom Siedep. 108—112° bei 20 mm.

0,1264 g gaben 0,3636 CO_2 und 0,1148 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
C	78,94	78,45
H	10,53	10,09

Das *Phenylurethan* des Alkohols schmilzt bei 144°.

0,1916 g gaben 0,5285 CO_2 und 0,1334 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{21}NO$	Gef.
C	75,33	75,22
H	7,80	7,74

Der Versuch, dem Keton nach der Methode von Skita bei gewöhnlichem Druck Wasserstoff anzulagern, führte zu keinem Resultat.

---

[1]) Diese Annalen **345**, 136 (1905).

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

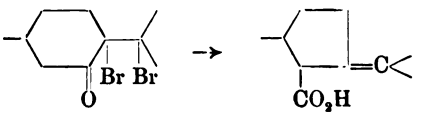
von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXXIII.]

(Eingelaufen am 13. November 1916.)

Über das Verhalten zweifach gebromter hexacyclischer Ketone in Abhängigkeit von der Stellung der Bromatome.[1])

Als eine der interessantesten Umformungen in der Gruppe der alicyclischen Verbindungen, die den Übergang eines Ringsystems in ein anderes vermittelt, darf der oft besprochene leichte Übergang des Dibrompulegons



Dibrompulegon Pulegensäure

in Pulegensäure unter der Einwirkung von Alkali gelten, ein Vorgang, der nach seiner völligen Aufklärung uns ein Beispiel für zwei parallel sich abspielende Reaktionen bietet: Ringsprengung eines gebromten Ketons und erneute Ringschließung in anderem Sinne.[2])

Diese recht glatt verlaufende Umformung ermangelte bisher nun der Analogien und doch sollte man, in An-

[1]) Die umfangreich angelegten systematischen Arbeiten, die den Inhalt dieser und der folgenden Abhandlungen bilden, erlitten vor vollkommener Durchführung bei Kriegsbeginn eine Unterbrechung. Sie wurden dann soweit wie tunlich druckfertig gemacht, aber in der Hoffnung zurückgehalten, daß meine Mitarbeiter bald in der Lage sein würden, die unter meiner Leitung begonnenen Untersuchungen wieder aufzunehmen und in geplanter Weise durchzuführen; da diese Erwartung sich nicht erfüllt hat, will ich die Veröffentlichung, trotz der noch unausgefüllten Lücken, die die Untersuchungen aufweisen, nicht länger aufschieben.

[2]) Siehe Wallach, Terpene und Campher, Aufl. II, 366.

Digitized by Google

betracht der großen Reihe hexacyclischer Ketone, die uns jetzt für Untersuchungen zu Gebote stehen, annehmen, daß solche sich müßten auffinden lassen. Was über das Verhalten der mehrfach und namentlich der zweifach gebromten Cyclohexanone *bisher* sonst bekannt geworden ist, weist jedoch ausnahmslos auf einen ganz anderen Reaktionsverlauf als den angegebenen hin, nämlich darauf, das aus zweifach gebromten Ketonen unter Halogenwasserstoffaustritt *aromatische Verbindungen* entstehen. So sind eine ganze Reihe zweifach gebromter Cyclohexanone in *Phenole* übergeführt worden[1]), z. B. zweifach gebromte Menthanone in Thymol. Diese leicht verständliche Reaktion konnte neuerdings dahin variiert werden, daß man auf ihr eine Darstellungsmethode für *aromatische Kohlenwasserstoffe* aufbaute.[2]) Geht man nämlich von einfach ungesättigten tertiären hydroaromatischen Alkoholen aus, addiert an diese Brom und kocht in Eisessiglösung, so spalten sich 2 Mol. Bromwasserstoff und Wasser ab und man erhält *Benzolkohlenwasserstoffe*. Z. B. liefert α-Terpineoldibromid p-Cymol, Sylvestroldibromid gibt m-Cymol usw.

Eine neue ausgedehnte systematische Untersuchung hat nun Klarheit darüber verschafft, daß der Verlauf der Reaktion zwischen zweifach gebromten Cyclohexanonen und Alkali teils von den Versuchsbedingungen abhängig ist (es ist durchaus nicht immer gleichgültig, ob alkoholische oder wäßrige Lösungen von Alkali zur Verwendung kommen) und daß er, bei Anwendung wäßriger Lösungen von Kali, deren Verwendung bei den Umsetzungen anderer halogenisierter Verbindungen schon so gute Dienste geleistet hat[3]), ganz wesentlich durch die Stellung der Bromatome im Molekül bedingt wird. Man kann — ganz entsprechend dem Verlauf der Bildung von Pulegensäure

[1]) Siehe Wallach, Terpene und Campher, Aufl. II, 100.

[2]) Siehe vorhergehende Abhandlung CXX und Göttinger Nachr. 1915, S. 6.

[3]) Diese Annalen 350, 153 (1906) u. a. a. O.

Digitized by Google

aus Pulegon — die Sechsringketone in Fünfringverbindungen abwandeln, wenn man nur von Dibromketonen mit geeigneter Stellung der Bromatome ausgeht, die herzustellen sich wiederum als eine sehr einfache Aufgabe erwiesen hat. Auf diese Umformungen wird in der nächsten Abhandlung näher eingegangen werden.

Als erstes Ausgangsmaterial wurden, um die Vorgänge zu studieren, zwei leicht zugängliche Ketone gewählt, in denen man die Ersatzstelle der Wasserstoffatome durch Brom bequem variieren kann, nämlich das *Menthon* [Methyl-(1)-isopropyl-(4)-cyclohexanon-3] und das *Tetrahydrocarvon* [Carvomenthon = Methyl-(1)-isopropyl-(4)-cyclohexanon-2]. Dibromsubstitutionsprodukte dieser beiden Ketontypen kann man einerseits auf die Weise erhalten, daß man an die zugehörigen, bekannten, einfach ungesättigten Ketone Brom addiert, anderseits kann man zu besonderen Dibromderivaten gelangen, wenn man die gesättigten Ketone *direkt* bromiert. So kann man folgende *Dibrommenthone* gewinnen:

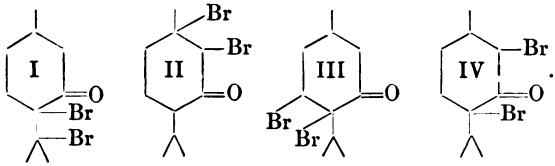
1. 4,8-Dibrommenthon (I) durch Addition von Brom zu Pulegon.

2. 1,2-Dibrommenthon (II) durch Addition von Brom zu Δ^1-Menthenon-3.

3. 4,5-Dibrommenthon (III) durch Addition von Brom zu Δ^4-Menthenon-3.

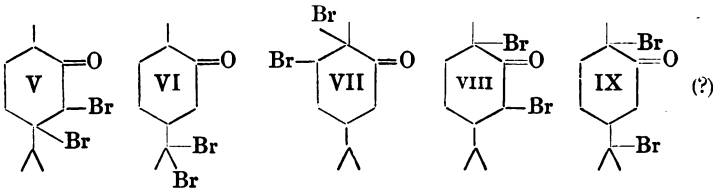
4. 2,4-Dibrommenthon (IV) durch direktes Bromieren von Menthon. Daß man dabei dies Bromid erhält, ist im Verlauf der Untersuchung klar geworden (s. die folgende Abhandlung).

Man kennt also, vom Menthon abgeleitet, in Formelbildern ausgedrückt:



Digitized by Google

In der Carvomenthonreihe hat man zur Verfügung:



und zwar:

1. 3,4-Dibrocarvomenthon (V) durch Addition von Brom zu Carvenon,

2. 8,9-Dibromcarvomenthon (VI) durch Addition von Brom zu Dihydrocarvon.

3. 1,6-Dibromcarvomenthon (VII) durch Addition von Brom zu Carvotanaceton.

4. 1,3-Dibromcarvomenthon (VIII) durch direktes Bromieren von Carvomenthon. Auch die Konstitution dieses Bromids ergab sich während der Untersuchung.

5. 1,8-Dibromcarvomenthon (?) (IX) durch Bromieren von Dihydrocarvon in Bromwasserstoff-Eisessig. Es ist aber auch möglich, daß in dieser Verbindung, in der ein Bromatom jedenfalls in Stellung 8 steht, das zweite Bromatom nicht die Stelle 1, sondern die Stelle 3 einnimmt.

Die aufgeführten isomeren Verbindungen, die zum Teil auch in ihren optisch differenten Modifikationen zur Untersuchung kamen, zeigen nun, je nach der Stellung der Bromatome, ein unterschiedenes Verhalten, wenn man sie mit *wäßrigem Alkali* digeriert.

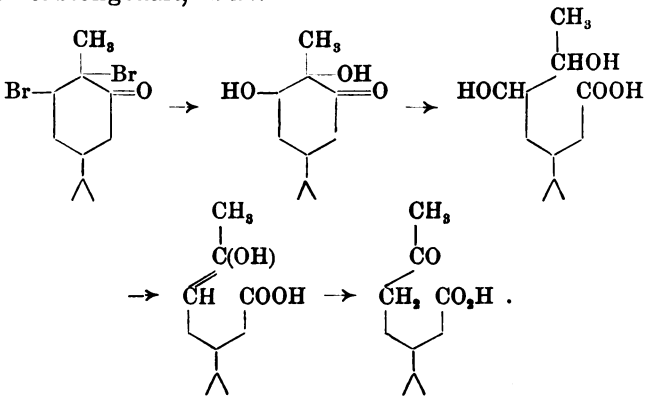
Was den beobachteten Verlauf der Reaktionen anbetrifft, so sollen folgende Hauptpunkte vorweg erörtert werden.

1. Ein ziemlich leichter Übergang zweifach gebromter Cyclohexanone in *Phenole* konnte unter dem Einfluß *wäßriger Kalilösungen* unter den gewählten Versuchsbedingungen in Fällen beobachtet werden, in denen die beiden Bromatome sich an eine dem Carbonyl benachbart stehende und *nicht durch einen Substituenten von jenem getrennte*

Digitized by Google

Äthylenbindung angelagert haben, wie es z. B. bei dem Δ^1-Methyl-(1)-cyclohexenon-3 und analogen Substanzen, wie den oben aufgeführten Verbindungen II (Bromanlagerungsprodukt aus Δ^1-Menthenon-3) und V (aus Δ^3-Menthenon-2 = Carvenon) zutrifft. Allerdings geht die Reaktion auch bei Verbindungen mit dieser Stellung der Bromatome keineswegs immer glatt im Sinne der Phenolbildung vor sich[1]), vielmehr wurde auch die Bildung verhältnismäßig beständiger *Monobromide* beobachtet.

2. Steht eine Äthylenbindung dem Carbonyl zwar benachbart, ist sie von diesem aber *durch einen Substituenten getrennt* (s. oben III, Dibromid aus Δ^4-Menthenon-3 und VII, Carvotanacetondibromid), so findet bei der Behandlung mit Alkali sehr leicht *Ringsprengung* statt, unter Entstehung aliphatischer *Ketosäuren* mit gleichem Kohlenstoffgehalt, z. B.:



3. Stehen die Bromatome an Kern- und Seitenkette verteilt oder nur in der Seitenkette, so kann der Reaktionsverlauf ein verschiedener sein. Eine allgemeine

[1]) Es ist aber daran zu erinnern, daß die betreffenden Bromide ziemlich glatt Phenole liefern, wenn man sie mit Bromwasserstoff abspaltenden Agentien — wie Natriumacetat in Eisessiglösung oder organischen Basen — kocht.

Digitized by Google

Regel läßt sich für diese, so mannigfache Variationsmöglichkeiten bietenden Fälle nicht aufstellen. Es kann zum Austausch von Brom gegen Hydroxyl kommen, unter gleichzeitigem Austritt von 1 Mol. BrH (oder H_2O): dann entstehen ungesättigte *Ketole*, es können aber auch, wie das Beispiel des Pulegondibromids lehrt, komplizierte Vorgänge unter Ringveränderung sich abspielen.

4. Die interessantesten und, im Hinblick auf die eingangs angedeutete Hauptveranlassung für die Versuche, willkommensten Resultate wurden bei Dibromiden erhalten, in denen man eine Verteilung der Bromatome im Ring, *benachbart zum Carbonyl* anzunehmen hat. Aus diesen hexacyclischen Bromiden kann man — durch Zwischenprodukte hindurch — zu pentacyclischen Oxycarbonsäuren gelangen.

Diese letzteren Vorgänge werden eingehender in der nächstfolgenden Abhandlung (CXXIV) Besprechung finden. In der nachstehenden sollen andere an einigen Beispielen bereits geprüfte Fälle erörtert werden. Gegenüber dem außerordentlich mannigfaltig sich für die Untersuchung bietenden Material ist das experimentell schon in Angriff genommene allerdings geringfügig. Die Zeitverhältnisse haben es unmöglich gemacht, den Arbeiten die beabsichtigte Ausdehnung zu geben und sie im einzelnen abzurunden. Trotzdem dürften die bisher gewonnenen Resultate schon verwertbar sein, wenn es sich darum handelt, in ungesättigten *hexacyclischen* Ketonen aus dem Verhalten ihrer Bromadditionsprodukte gegen Kali auf die Lage der Äthylenbindung bzw. die Stellung der Bromatome Schlüsse zu ziehen.

Neben die Frage, wie verschiedene Stellung der Bromatome in demselben, *hexacyclischen*, Ringsystem das Verhalten gegen Kali bestimmt, trat natürlich bald die weitere, wie andere halogenisierte Systeme sich unter entsprechenden Umständen verhalten.

Pentacyclische Ketone sind noch nicht zur Untersuchung gelangt, dagegen konnte im Tetrahydroeucarvon

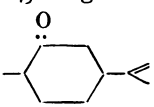
Digitized by Google

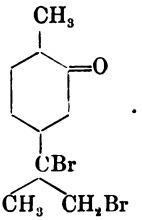
ein *Siebenringsystem* berücksichtigt werden. Von den dabei gewonnenen, ganz unerwarteten, aber noch nicht durchgearbeiteten Resultaten wird in Abhandlung CXXV die Rede sein. Die Untersuchung des einfachsten heptacyclischen Ketons, des Suberons, in entsprechender Richtung steht noch aus.

Nachdem festgestellt war, daß bei bestimmter Stellung zweier Bromatome zum Carbonyl in hexacyclischen Ketonen Neigung zur Ringöffnung unter erneuter Schließung zu einem Fünfringsystem vorhanden ist, lag es nah, zu prüfen, ob ein solcher Vorgang nicht auch bei *Monobromiden* mit geeigneter Stellung des Bromatoms sich würde auslösen lassen. Über einen in dieser Richtung angestellten Versuch wird in Abschnitt 6 berichtet. Systematisch konnte die Frage aber noch nicht in Angriff genommen werden.

1. Umsetzung der aus Dihydrocarvon erhältlichen Dibromide mit Kali.

(Mitbearbeitet von *H. E. Woodman.*)

Wie schon vor langer Zeit gezeigt wurde[1]), kann man aus aktivem Dihydrocarvon  zwei ganz schiedene Dibromide erhalten. Das eine entsteht durch direkte Addition von Brom an die Äthylenbindung und ist also *8,9-Dibrommenthanon-2*



Diese Verbindung ist *flüssig.*

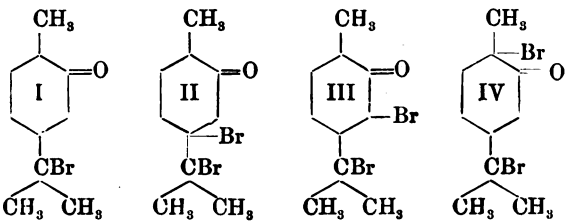
Löst man aber Dihydrocarvon in Eisessig-Bromwasserstoff und fügt dann zu der Lösung 1 Mol. Brom, so ent-

[1]) Diese Annalen **279**, 389 (1894); **286**, 127 (1895).

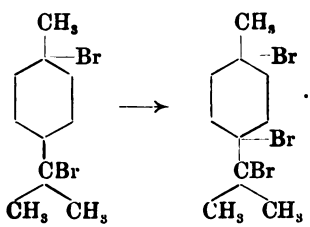
Digitized by Google

steht ein *krystallisiertes* Dibromid, das in der aktiven Modifikation bei 69—70°, in der racemisch inaktiven bei 96—97° schmilzt.

Die Konstitution dieser krystallisierten Dibromide ist noch nicht ganz sicher. Das allerdings darf nach aller Analogie angenommen werden, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen Dihydrocarvon Bromwasserstoff zunächst addiert und zwar in der Weise, daß das Brom an das C-Atom8 tritt: Es bildet sich also Monobrom-(8)-menthanon-2 (I). Darauf wirkt dann Brom weiter substituierend ein. Dabei kommen 3 Fälle in Betracht. Das zweite Bromatom kann benachbart zum ersten an die Stelle 4 treten (II) oder benachbart zum Carbonyl an 3 (III) oder 1 (IV).

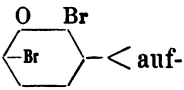


Anfangs habe ich die Formel II für die wahrscheinlichste gehalten, geleitet durch die Beobachtung, daß bei der weitergehenden Halogenisierung gebromter Kohlenwasserstoffe das Brom die benachbart zum schon vorhandenen Brom stehenden tertiär gebundenen Wasserstoffatome am leichtesten substituiert. So entsteht bekanntlich aus 1,8 Dibrommenthan (erhältlich durch Bromwasserstoffaddition an Limonen) beim Bromieren sehr glatt 1, 4, 8-Tribrommenthan:



Digitized by Google

Auf Grund der neueren Untersuchungen erscheint es aber wahrscheinlicher, daß der Einfluß des im Hydrobromdihydrocarvon enthaltenen Carbonyls den Eintritt des zweiten Bromatoms mehr beeinflußt als das schon eingetretene Bromatom. In diesem Fall würde dann aber das tertiäre Wasserstoffatom 1 wohl eher substituiert werden als 3 und die Formel IV gewinnt an Wahrscheinlichkeit gegenüber III. Die folgende, das Verhalten der Bromide gegen Kali studierende, leider noch nicht abgeschlossene Untersuchung sollte u. a. einen Beitrag zur Entscheidung der vorliegenden Konstitutionsfrage liefern.

Unter Hinweis auf die folgende Abhandlung sei hier schon bemerkt, daß ein *neues* krystallisiertes Dibrommenthanon-2, das in der aktiven Modifikation bei 80—81°, in der inaktiven bei 66—67° schmilzt, durch direktes Bromieren von Tetrahydrocarvon entsteht. Diese Verbindung muß als 1,3-Dibrommenthanon-2  aufgefaßt werden und verhält sich gegen Kali völlig anders wie die aus Dihydrocarvon darstellbaren Isomeren (s. Abh. CXXIV).

a) Verhalten des flüssigen Dihydrocarvondibromids (8,9-Dibrommenthanon-2) aus aktivem Dihydrocarvon gegen wäßriges Kali.

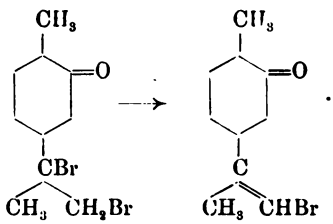
Aus 20 g Dihydrocarvon (aktiv) durch direkte Addition von Brom in Eisessiglösung dargestelltes Dibromid wurde nach gutem Auswaschen mit Wasser mit einer Auflösung von 23 g Kali in 1150 ccm Wasser 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die Flüssigkeit war nach dieser Zeit nur wenig gefärbt und ein schweres, noch bromhaltiges Öl befand sich unter der alkalischen Lauge, in der sich eine geringe Menge Carvacrol und etwas *Carvenon* vorfand. Die Entstehung dieser Verbindungen in Nebenreaktion ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in saurer Lösung Dihydrocarvon zum Übergang in

Digitized by Google

Carvenon neigt und daß Carvenondibromid (s. unten) mit Kali sehr leicht Carvacrol liefert.

Das als Hauptprodukt entstandene schwere Öl wurde mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und durch Vakuumdestillation zu reinigen gesucht. Dabei spaltete sich aber viel Bromwasserstoff unter Bildung von Carvacrol ab. Wurde das Rohprodukt mit Zink und Natronlauge behandelt, so erhielt man *Dihydrocarvon*, das durch Wasserdampf abgeblasen und durch Überführung in das Oxim (Schmelzp. 87—88°) und das Semicarbazon (Schmelzp. 188—190°) identifiziert wurde.

Dieser Versuch zeigt deutlich, daß jedenfalls ein Bromatom im angewandten Dibromid sehr fest gebunden ist und man darf wohl annehmen, daß die Reaktion sich wesentlich in folgendem Sinne abspielt:



b) Verhalten des krystallisierten Dihydrocarvondibromids (Schmelzp. 69—70°) *gegen Kalilauge.*

Das in bekannter Weise durch Bromierung von l-Dihydrocarvon (aus d-Carvon) in Eisessig-Bromwasserstoff bereitete Präparat ist stark aktiv.

S = 1,0638; L (Äther) = 6,3030; d_{20} = 0,7830; p = 14,44%; t = 20°; l = 1; $\alpha = -21°20'$;

$$[\alpha]_D = -188{,}65.$$

Aus 100 g aktivem Dihydrocarvon gewonnenes Dibromid wurde mit 5 Liter 2 prozentiger Kalilösung (etwa 3 Mol. entsprechend) 3 Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit war — im Gegensatz zu dem Versuch mit dem isomeren flüssigen Bromid — der größte Teil der Substanz in Lösung gegangen. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde durch

Digitized by Google

ein nasses Filter filtriert, eingeengt, bis ein sich anfangs bemerklich machender Geruch nach Carvacrol verschwunden war und die wieder filtrierte Flüssigkeit dann nochmals mit Äther und schließlich mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl (Ausbeute etwa 50 Proz. vom angewandten Dihydrocarvon), das im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Es wurden zunächst zwei Fraktionen aufgefangen:

1. Bis 160°; 2. über 160° unter 16 mm. Die zweite Fraktion erwies sich als noch stark bromhaltig und wurde zurückgestellt. Die erste Fraktion stellte schon nach zweimaliger Rektifikation ihren Siedepunkt bei 140° unter 16 mm ein und war bromfrei.

I. 0,1600 g gaben 0,4184 CO_2 und 0,1390 H_2O.
II. 0,1384 g „ 0,3625 CO_2 „ 0,1197 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	71,40	71,32	71,43
H	9,50	9,65	9,61

Die Substanz hat also die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$, sie ist *ungesättigt*, was sowohl durch ihr Verhalten gegen Permanganat als auch durch die physikalischen Eigenschaften angezeigt wird, die auf das Vorliegen eines einfach *ungesättigten Oxyketons* hinweisen. Es wurde gefunden:

$d_{20} = 1{,}0285$; $n_D = 1{,}4917$.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O.OH$	Ber. für $C_{10}H_{14}(OH)_2$	Gef.
M	47,34	48,28	48,10

Die Verbindung gab ein *Semicarbazon*, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 123—124° lag.

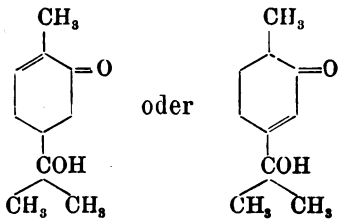
0,1844 g gaben 0,3964 CO_2 und 0,1432 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{19}N_3O_2$	Gef.
C	58,70	58,60
H	8,44	8,63

Das Oxyketon ist mit wenig Wasser mischbar, *mit Wasserdampf nicht merklich flüchtig*, reduziert Silberlösungen.

Digitized by Google

Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, zersetzt es sich unter Bildung von Carvacrol. Bei längerem Aufbewahren beginnt es zu krystallisieren. Die Molekularrefraktion deutet darauf hin, daß die Verbindung eine zum Carbonyl benachbart stehende Doppelbindung enthält. Ob etwa eine der Verbindungen



vorliegt, wie solche aus den oben formulierten Dibromiden IV oder III entstehen könnten, das zu entscheiden muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

2. Verhalten von Carvenondibromid gegen 2 prozentiges Kali.

Aus 20 g Carvenon hergestelltes öliges Dibromid[1]) wurde mit 15 g Kali, gelöst in 730 ccm Wasser, 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Der größte Teil war in Lösung gegangen. Die filtrierte Lösung schied nach dem Ansäuern ein Öl aus, das ausgeäthert wurde. Siedepunkt unter 15 mm 120—125°. Ein geringer, in dem Produkt noch vorhandener Bromgehalt konnte durch Aufnehmen des Öls in Natronlauge und Erwärmen mit etwas Zink entfernt werden. Die nach entsprechender Behandlung wieder gewonnene Substanz erwies sich als *Carvacrol,* Siedepunkt 235°.

0,1334 g gaben 0,3920 CO_2 und 0,1138 H_2O.

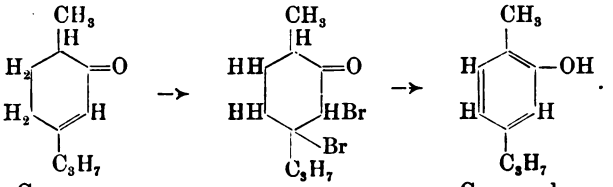
	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gef.
C	80,00	80,14
H	9,33	9,47

Die in diesem Fall sehr leicht und glatt sich voll-

[1]) Diese Annalen **286**, 128 (1895).

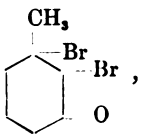
Digitized by Google

ziehende Bildung des Phenols aus Carvenon wird durch das Schema verdeutlicht:



Carvenon Carvacrol

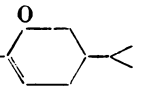
3. Verhalten des 1,2-Dibrom-methyl-(1)-cyclohexanons-3 gegen Kali.

Das Bromid  , das man aus dem nach Knoevenagels Vorschrift[1]) dargestellten Δ^1-Methyl(1)-cyclohexenon-3 erhalten kann und in dem die Bromverteilung im Molekül ähnlich wie beim Carvenondibromid ist, geht schon nach wenigen Stunden vollkommen in Lösung, wenn man es mit 2 prozentiger Kalilauge schüttelt. Es entsteht dabei ein Phenol, das durch Überführung in sein bei 81—82° schmelzendes Tribromid als *m-Kresol* identifiziert wurde.

Dies Resultat der leichten Phenolbildung war zu erwarten, da Knoevenagel beobachtet hat, daß das angewandte Bromid schon für sich bei Zimmertemperatur Bromwasserstoff abspaltet, um in m-Kresol überzugehen.

4. Umsetzung von Carvotanacetondibromid [Dibrom(1,6)-menthanon-2] mit Kalilauge.

(Mitbearbeitet von *H. E. Woodman* und *W. Jessen*.)

Das zum Ausgangsmaterial dienende Carvotanaceton (Δ^6-Menthenon-2)  kann nach verschiedenen

[1]) Diese Annalen 281, 98 (1894)

Digitized by Google

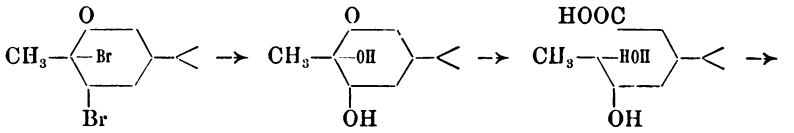
Methoden gewonnen werden: aus Thujon[1]), aus Phellandren[2]), aus Carvonmonobromhydrat[3]), durch Reduktion von Carvoxim[4]), oder, vielleicht am bequemsten, aus Monobromcarvomenthon[5]) durch Bromwasserstoffabspaltung. Stets hat vor Benutzung zu den folgenden Versuchen, (zu denen bisher nur *aktives* Material zur Verwendung kam) eine Reinigung des Ketons durch das Semicarbazon hindurch zu erfolgen.

20 g d-Carvotanaceton werden in 100 ccm Eisessig gelöst, tropfenweise 6,9 ccm Brom in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit gegeben, das Produkt wird dann in Eiswasser gegossen, mit Soda gewaschen, abgehoben, mit einer Auflösung von 22 g Kali in 1100 ccm Wasser im Kupfergefäß 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und zuletzt noch 1—2 Stunden bei 100° geschüttelt. Das Bromid geht bei diesem Verfahren fast vollständig in Lösung, und Wasserdampf führt aus dem so dargestellten Produkt nur etwas unverändertes Carvotanaceton über. Die Hauptreaktionsmasse bleibt in dem alkalischen, rotbraun gefärbten Rückstand. Dieser wurde filtriert und mit Äther und mit Chloroform ausgeschüttelt. Diese Lösungsmittel nehmen nur geringe Mengen (etwas bromhaltiger) Substanz auf. Das Vorhandensein eines Ketoalkohols oder Ketoglykols konnte nicht nachgewiesen werden, auch dann nicht, wenn die Reaktion ohne jede Anwendung von Wärme durch mehrtägiges Schütteln zu Ende gebracht wurde.

Das Hauptprodukt der Umsetzung besteht aus einer *Säure* $C_{10}H_{18}O_3$, die infolge von Ringsprengung aus dem 1,6-Dibromid des cyclischen Ketons sich bildet und, wie aus den folgenden Formelbildern leicht verständlich wird, mit *δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure* identisch ist:

[1]) Diese Annalen **275**, 183 (1893); **279**, 385 (1894); **336**, 38 (1904).
[2]) Diese Annalen **336**, 30 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1924 (1901).
[4]) Diese Annalen **403**, 73 (1914).
[5]) Siehe Abhandlung CXXIV.

Digitized by Google



Carvotanacetondibromid

$\rightarrow CH_3C(OH) = CHCH_2CH(C_3H_7)CH_2CO_2H \rightarrow CH_3COCH_2CH_2CH(C_3H_7)CH_2CO_2H$

δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure.

Die Isolierung der Säure $C_{10}H_{18}O_3$ erfolgt, indem man die alkalische Reaktionsflüssigkeit ansäuert, ausäthert, den Äther abdestilliert und den Rückstand entweder direkt an Semicarbazid bindet, oder vorher im guten Vakuum destilliert. Das Rohprodukt ging bei 3 mm zwischen 220—240° über.[1])

Das *Semicarbazon* entsteht leicht aus essigsaurer Lösung und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 158—159°.

0,1333 g gaben 0,2662 CO_2 und 0,1053 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{21}O_3N_3$	Gef.
C	54,28	54,46
H	8,70	8,84

Die Ketosäure setzt sich auch leicht mit Hydroxylamin zu einer *Oximsäure* um, die beim Krystallisieren aus Methylalkohol unscharf bei 60—63° schmolz und bei weiterem Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin den Schmelzpunkt erhöhte (bis 87—89°).

0,1339 g gaben 0,2918 CO_2 und 0,1144 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$:NOH	Gef.
C	59,70	59,42
H	9,45	9,49

Die *freie* aktive Ketosäure wurde durch Erwärmen des bei 158° schmelzendem Semicarbazons mit Schwefelsäure (1:3) auf 40—50° gewonnen und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

[1]) Aus dem Destillat scheiden sich in kleiner Menge Krystallnadeln vom Schmelzp. 183—185° aus, die noch nicht untersucht sind.

Digitized by Google

Analyse des aus der reinen Säure dargestellten *Silbersalzes*: 0,1550 g gaben 0,0572 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3Ag$	Gef.
Ag	36,82	36,90

Die freie Ketosäure erstarrte beim Abkühlen in einer Kältemischung, schmilzt aber schon bei sehr niederer Temperatur wieder. Bei der Oxydation mit Hypobromit gab sie eine unscharf bei 77—79° schmelzende *Isopropyladipinsäure.*

Sowohl die *aktive* als auch die *inaktive δ-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure* ist nun schon bekannt und konnte zum Vergleich herangezogen werden.

Die *optisch aktive* Ketosäure hat vor einiger Zeit auf meine Veranlassung Herr Frederick Challenger[1]) durch Oxydation von aktivem Tetrahydrocarvon dargestellt. Er fand den Schmelzpunkt der Semicarbazonsäure bei 155—156°, der *Oximsäure* bei 63—63,5°. Beim Abbau mit Hypobromit entstand eine *aktive β-Isopropyladipinsäure* von nicht einheitlichem Schmelzpunkt, der sich bei fünfmaligem Umkrystallisieren der Säure auf 86—88° heraufbringen ließ. Dies Präparat war rechtsdrehend, dagegen wurde aus den Mutterlaugen niedriger (65—67°) schmelzende Säure gewonnen, die kaum mehr Aktivität zeigte. Bei der Oxydation der optisch aktiven Ketosäure findet also augenscheinlich partielle Racemisierung statt.

Daß die durch Oxydation von aktivem *Tetrahydrocarvon* einerseits und aus aktivem *Carvotanacetondibromid* anderseits gewonnenen Ketosäuren $C_{10}H_{18}O_3$ identisch sind, unterliegt nach dem Angeführten keinem Zweifel.

Es wurde die Gelegenheit benutzt, die aktiven und inaktiven Modifikationen der in Betracht kommenden Verbindungen zu vergleichen, um in Zukunft Identifizierungen zu erleichtern.

Die *inaktive* Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ ist zuerst von v. Baeyer[2]) durch Oxydation von inaktivem Carvomenthon dargestellt, dann von Wallach und Fresenius

[1]) Inaugural-Diss. Göttingen 1912; 21, 38.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 31 (1896); **32**, 3629 (1899).

Digitized by Google

und Köhler[1]) aus demselben Ausgangsmaterial und kürzlich von Wallach und Challenger[2]) durch Reduktion der β-Thujaketosäure. Die *freie inaktive* Säure erstarrt leicht und schmilzt bei 39—40°. Ihre *Semicarbazonsäure* ist nicht einheitlich (angegebene Schmelzpunkte 137—138°, 140°, 151—152°), für die *Oximsäure* wurde 75—78° gefunden.

Die durch Abbau der Ketosäure gewinnbare *β-Isopropyladipinsäure* krystallisiert schlecht und schmilzt bei 75—76°.

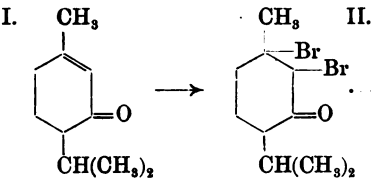
Übersichtlich zusammengestellt, ergeben sich demnach für die Schmelzpunkte der aktiven und inaktiven Modifikationen der besprochenen Verbindungen folgende Differenzen:

	aktiv	inaktiv
Freie Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$	sehr niedrig	39—40°
Semicarbazonsäure $C_{10}H_{18}O_2.NHCONH_2$	158—159°	137—138° / 151—152°
Oximsäure $C_{10}H_{18}O_2NOH$	61—63° (87—89°)	75—76°
β-Isopropyladipinsäure $C_9H_{16}O_4$	77—79° (unscharf) oder höher	75—76°

5. Verhalten des 1,2-Dibrommenthons-3 gegen Kali.

(Mitbearbeitet von *Adolf Hallstein.*)

Durch die Addition von Brom zum Δ^1-Menthenon-3 (I) muß man erwarten, zum *1,2-Dibrommenthanon* (II) zu gelangen:



Zur Verwirklichung des Vorgangs wurden 10 g Δ^1-Menthenon-3, das ich der Freundlichkeit der Firma

[1]) Diese Annalen **323**, 330 (1902); **339**, 112 (1905).

[2]) Diese Annalen **381**, 83 (1911).

Digitized by Google

Schimmel & Co. verdanke, in 40 ccm Eisessig gelöst und in die durch Eis gut gekühlte Flüssigkeit unter gutem Schütteln ziemlich schnell 12,6 g Brom (1 Mol.) eingetragen. Das Brom wird sofort aufgenommen. Wird nun die goldgelb gefärbte Lösung mit Eiswasser versetzt, so fällt das entstandene Bromid als gelbes, schweres Öl aus, das durch Schütteln mit Wasser und dann mit 80 ccm 2prozentiger Kalilauge von anhaftender Essigsäure befreit wird. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Operationen müssen aber schnell und ohne Unterbrechung durchgeführt werden, sonst entstehen dunkel gefärbte Produkte. Es ist daher auch ratsam, nicht mehr als 20 g Keton auf einmal zu bromieren.

Monobrommenthenon-3, $C_{10}H_{15}BrO$.

Wird das obenbeschriebene Dibromid mit so viel 2prozentiger Kalilauge geschüttelt als nötig ist, um alles Brom zu binden, so entsteht nach längerer Zeit (16—20 Stunden) ein *Monobromid*, das *bei richtig geleiteten Operationen* zum Teil erstarrt. Die Ausbeute an dem festen Produkt beträgt nach dem Abpressen auf Ton 33 bis 45 Proz. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser (unter Abkühlung) erhält man bei 42—43° schmelzende Krystalle. Im Vakuum destilliert das Produkt unter teilweiser Zersetzung. Mit Wasserdampf ist es schwer flüchtig.

I. 0,2441 g gaben 0,4646 CO_2 und 0,1424 H_2O.
II. 0,2445 g „ 0,4646 CO_2 „ 0,1432 H_2O.
III. 0,1384 g „ 0,1152 AgBr.
IV. 0,1289 g „ 0,1068 AgBr.
V. 0,2197 g „ 0,1800 AgBr.
VI. 0,2249 g „ 0,1855 AgBr.

	Ber. für	Gef.					
	$C_{10}H_{15}BrO$	I	II	III	IV	V	VI
C	51,94	51,91	51,89	—	—	—	—
H	6,54	6,53	6,55	—	—	—	—
Br	34,59	—	—	35,42	35,85	34,86	35,10

Die verhältnismäßig geringe Ausbeute an dem Mono-

Digitized by Google

bromid zeigte, daß daneben noch andere Produkte entstanden sein müssen. In der alkalischen Lösung läßt sich in der Tat das Vorhandensein von *Thymol* nachweisen, dem auch gebromtes Thymol beigemengt zu sein scheint.

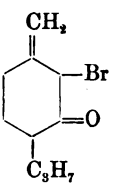
Die leichte *Überführbarkeit des einfach gebromten Ketons in Thymol* läßt sich nun besser durch folgende Versuche demonstrieren.

Beim Erwärmen des *Monobromids für sich* tritt stürmische Bromwasserstoffentwicklung auf. Das rückständige Produkt wurde mit überschüssiger Natronlauge digeriert, um in Alkali unlösliche flüchtige Verbindungen zu entfernen, Wasserdampf hindurch geleitet, der Rückstand angesäuert und wieder der Dampfdestillation unterworfen. Es ging ein Öl von starkem Thymolgeruch über, das beim Animpfen mit *Thymol* zu würfelförmigen Krystallen erstarrte. Schmelzp. 51,5°

Ebenso erhält man Thymol, wenn man das *Monobromketon* mit *Natriummethylat* erwärmt und das erhaltene Reaktionsprodukt entsprechend aufarbeitet. Schmelzpunkt des erhaltenen *Thymols* nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin 51—52°. Nach der Bildungsweise und dem eben besprochenen Verhalten sollte man annehmen, daß man es in dem Monobromid mit einem Δ^6-Brom-2-menthenon-3 (III) oder Δ^1-Brom-2-menthenon-3 (IV) zu tun hat[1]), wobei Form. IV wahrscheinlicher ist.

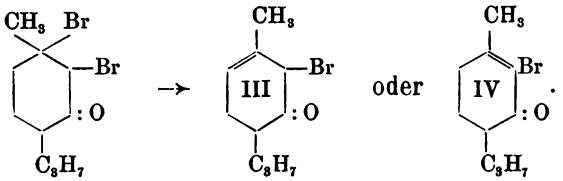
---

[1]) Auch die Formel einer Methenverbindung



wäre in Betracht zu ziehen, sie ist aber ebensowenig geeignet, die weiter unten besprochenen Erscheinungen zu erklären.

Digitized by Google



Auffallend ist aber, daß das Monobromid nur sehr schwer Brom aufnimmt, selbst in Eisessiglösung. Beim Bromieren in ätherisch-alkoholischer Lösung (5 g Bromketon, 50 ccm Äther, 1 ccm Alkohol) war erst nach 16 Stunden das Brom ganz verbraucht. Beim Verdunsten der Flüssigkeit wurden campherartig riechende Krystalle erhalten, die bei 76° schmolzen und die noch nicht näher untersucht sind, deren Analyse aber bewies, daß sie viel weniger Brom enthalten als einem Tribromid entsprechen würde, der ermittelte Bromgehalt stimmt viel besser auf ein Dibromid (Dibromthymol?)

I. 0,1094 g gaben 0,1288 AgBr.
II. 0,1230 g „ 0,1454 AgBr.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{10}H_{15}OBr_3$	$C_{10}H_{14}Br_2O$	I	II
Br	61,34	51,61	50,10	50,30

Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß das Monobromid keine Äthylenbindung, sondern eine Diagonalbindung enthält. Unter der Annahme, daß doch eine Äthylenbindung vorliegt, wurde, um deren Lage und damit auch die Stellung des Bromatoms zu ermitteln, das Monobromid der Behandlung mit Permanganat unterworfen, dabei ergaben sich aber unerwartete Resultate, die sich unter Annahme der obigen Formeln III oder IV nicht deuten lassen.

Sei es, daß die oben gegebene Formel III oder IV zutrifft, sollte man nämlich unter dem Einfluß des Oxydationsmittels die Entstehung einer Ketosäure oder Dicarbonsäure mit *geringerem* Kohlenstoffgehalt erwarten. Dem entsprach der Versuch nicht. 5 g des Monobromketons wurden mit 230 ccm 3 prozentiger Permanganatlösung (berechnet auf 3 Atome O) und 30 ccm Sodalösung versetzt

Digitized by Google

und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach etwa eintägiger Einwirkung war alles Permanganat verbraucht. Nun wurde vom ausgeschiedenen Manganschlamm abfiltriert, dieser einige Male mit kochendem Wasser ausgezogen, das Filtrat zur Trockene gedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. In den in Alkohol unlöslichen Salzen ließ sich das Vorhandensein von *Oxalsäure* nachweisen. Der alkoholische Extrakt bildete nach dem Eindampfen eine zähe Masse, die in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Es fiel ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren und einer festen Säure aus. Die ersteren wurden durch Wasserdampf abgeblasen. Die nicht flüchtige Säure wurde ausgeäthert, durch das Ammoniaksalz gereinigt und von gefärbten Stoffen durch Kochen in alkoholischer Lösung mit frisch geglühter Tierkohle möglichst befreit und schließlich nach dem Abpressen auf Ton aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die so gereinigte Säure schmolz bei 105—106°. Die Analyse der freien Säure und ihres Silbersalzes führen zu der Formel $C_{10}H_{14}O_3$ für die Säure.

I. 0,1623 g gaben 0,3918 CO_2 und 0,1130 H_2O
II. 0,1652 g „ 0,3980 CO_2 „ 0,1133 H_2O

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	65,89	65,84	65,71
H	7,75	7,79	7,68

Silbersalz:

I. 0,1314 g gaben 0,1989 CO_2 und 0,0536 H_2O und 0,0491 Ag.
II. 0,1212 g „ 0,1840 CO_2 „ 0,0485 H_2O „ 0,0452 Ag.
III. 0,1111 g „ 0,1690 CO_2 „ 0,0478 H_2O „ 0,0417 Ag.
IV. 0,1099 g „ 0,0411 Ag.
V. 0,1138 g „ 0,0424 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_3Ag$	I	II	Gef. III	IV	V
C	41,53	41,28	41,41	41,31	—	—
H	4,53	4,56	4,48	4,79	—	—
Ag	37,33	37,36	37,29	37,38	37,39	37,26

Digitized by Google

Die Säure erwies sich als *Ketosäure* infolge Bildung eines bei 225° schmelzenden *Semicarbazons*.

Die Analyse der zweimal aus heißem Methylalkohol umkrystallisierten Substanz ergab:

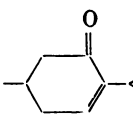
I. 0,1603 g gaben 0,3245 CO_2 und 0,1070 H_2O.
II. 0,1130 g „ 0,2290 CO_2 „ 0,0757 H_2O,
III. 0,1314 g „ 20,6 ccm N bei 16° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{17}N_3O_3$	Gef. I	II	III
C	55,19	55,21	55,27	—
H	7,17	7,47	7,50	—
N	17,57	—	—	17,78

Aus keiner der oben für das Monobromid als möglich angenommenen Formeln vermag man in einfacher Weise die Entstehung einer ungesättigten Ketosäure abzuleiten, wenn man Ringsprengung an Stelle der als vorhanden vorausgesetzten Äthylenbindung annimmt. Es muß sich also um andersartige Vorgänge handeln. Die zu deren Aufklärung unternommenen Arbeiten mußten infolge der inzwischen eingetretenen Verhältnisse abgebrochen werden. Die zwecks vorläufiger Orientierung in Angriff genommenen Versuche haben zwar zu neuen Umformungen, aber noch nicht zu einer Klärung des Reaktionsverlaufs geführt, so daß auf deren Wiedergabe zurzeit verzichtet werden soll.

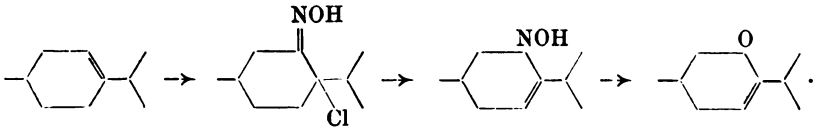
6. Verhalten des 4,5-Dibrommenthanons-3 gegen Kali.

(Mitbearbeitet von *Emma Grote*.)

Δ^4-Menthenon-3  ist schon vor längerer Zeit von Wallach und Steindorff[1]) über das Nitrosochlorid des Δ^3-Menthens und zwar durch Hydrolyse des aus letzterem erhältlichen krystallisierten Δ^4-Menthenonoxims bereitet worden:

[1]) Göttinger Nachr. **1903**, 230; diese Annalen **362**, 276 (1908).

Digitized by Google



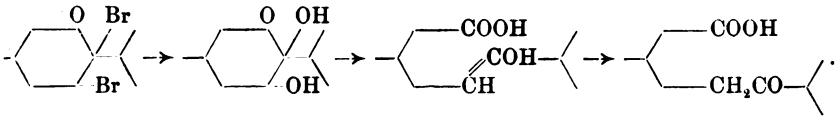
Das auf diese Weise dargestellte *Menthenon* lieferte bei der Addition von Brom ein leicht zum Erstarren zu bringendes, bei 36° schmelzendes *Dibromid.*[1])

Wurde nun das krystallisierte Dibromid mit 2 prozentiger Kalilauge geschüttelt, so ließ sich die Entstehung einer *Ketosäure* von gleichem Kohlenstoffgehalt nachweisen. Die in üblicher Weise isolierte Säure wurde durch das *Semicarbazon* hindurch gereinigt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei schnellem Erhitzen bei 164—166°, bei langsamem bei 161—163° schmolz. Ein Teil der Säure wurde in das *Silbersalz* verwandelt.

0,1105 g gaben 0,1653 CO_2 und 0,0542 H_2O.
0,0875 g „ 0,0318 Ag.
0,0924 g „ 0,0396 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3Ag$		Gef.	
C	40,95	40,80	—	—
H	5,84	5,62	—	—
Ag	36,80	—	36,34	36,20

Daraus darf man auf folgenden Verlauf der Umwandlung schließen:



Die Gewinnung von Δ^4-Menthenon-3 aus Menthen ist ziemlich umständlich, zumal die Darstellung eines, ein krystallisiertes Nitrosochlorid in guter Ausbeute liefernden *Menthens* nur unter bestimmten Bedingungen gelingt. Auch die optischen Eigenschaften dieser Präparate sind nicht konstant.[2])

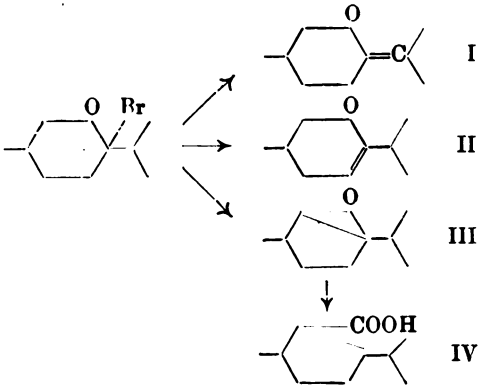
Es ist daher versucht worden, zu Δ^4-Menthenon-3

[1]) Göttinger Nachr. **1903**, 230; diese Annalen **362**, 276 (1908).
[2]) Diese Annalen **397**, 212 (1913).

Digitized by Google

auf einfacherem Wege zu kommen und zwar auf Grundlage der Beobachtung, daß man beim Bromieren von Menthon zunächst zu einem Brom-4-menthon-3 gelangt, das durch Bromwasserstoffabspaltung in Δ^4-Menthenon-3 übergeführt werden kann.[1]) Je nachdem man von *aktivem* oder *inaktivem* Menthon ausgeht, sollte man dann auch zu den physikalisch Isomeren des ungesättigten Ketons gelangen.

Brom(4)-menthon-3 kann (wenn man von der Möglichkeit des Auftretens von Diagonalbindungen absieht) nach 2 Richtungen Bromwasserstoff verlieren, nämlich unter Entstehung von *Pulegon* (I) oder *Δ^4-Menthenon* (II):



Ist Neigung zur Entstehung einer Diagonalbindung und gleichzeitig von Hydrolyse vorhanden, so wird unter intermediärer Bildung von (III) das Auftreten einer gesättigten pentacyclischen Monocarbonsäure (IV) zu erwarten sein. Auf etwaige Auslösung der Reaktion in letzterem Sinne war die Aufmerksamkeit um so mehr zu richten, als sie nach den in der folgenden Abhandlung besprochenen (an Dibromketonen studierten) Vorgängen recht wahrscheinlich geworden war, außerdem kürzlich Favorsky[2]) die Beobachtung der Entstehung von Pentancarbonsäure aus Monobromcyclohexanon gemacht hat.

[1]) Siehe diesbezüglich auch Abh. CXXIV.

[2]) Zentralbl. 1915, I, 984.

Digitized by Google

Nichtsdestoweniger hat sich herausgestellt, daß unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen die Entstehung einer pentacyclischen Monocarbonsäure höchstens als ganz geringfügige Nebenreaktion eintritt. Es ist u. a. so verfahren, daß Monobrommenthon mit Kali bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und das Reaktionsprodukt, in dem Oxy(4)-menthon enthalten sein sollte, mit Kali auf 140° erhitzt wurde. Unter diesen Bedingungen, unter denen bei Anwendung von Dibrommenthon pentacyclische Verbindungen entstehen (s. Abh. CXXIV), konnte aber überhaupt nur eine sehr geringe Menge Säure herausgearbeitet werden, von der ein Teil sich als unzweifelhaft ungesättigt erwies, also wohl aus Fettsäure bestand, die bei Öffnung des Menthonrings infolge von Hydrolyse ja leicht wird auftreten können. Die Frage, ob wirklich gesättigte pentacyclische Carbonsäure entstanden war, bleibt noch offen.

Die Hauptrichtung der Reaktion bei Behandlung von Monobrommenthon mit Bromwasserstoff abspaltenden Mitteln verläuft scheinbar dahin, daß *Δ^4-Menthenon-3* gebildet wird. Allerdings läßt die Ausbeute, bezogen auf die angewandte Menthonmenge, recht zu wünschen übrig. Das liegt zunächst daran, daß die Herstellung von einheitlichem *Monobrom*menthon nicht ganz einfach ist, da einmal entstandenes monohalogenisiertes Keton entsprechend dazu neigt, Brom aufzunehmen, wie Menthon selbst. Auch bei vorsichtiger Bromierung entsteht daher neben Monobrommenthon *stets Dibrommenthon.* Man ist daher auf die Vakuumdestillation angewiesen, um für das Studium der Umsetzungen einigermaßen brauchbares Monobrommenthon zu erhalten. Durch Entstehung von anderen Produkten wird aber eben die Ausbeute an dem gewünschten Menthenon sehr beeinträchtigt.

Auch die Qualität des auf diesem Wege dargestellten Δ^4-Menthenons war nicht befriedigend. Denn weder wenn von aktivem, noch wenn von inaktivem Menthon für Herstellung des ungesättigten Ketons ausgegangen wurde,

Digitized by Google

gelang es, in genügender Ausbeute daraus ein reines, krystallisiertes Bromadditionsprodukt zu erhalten, wie ein solches aus Δ^4-Menthenon-3, das aus Menthen abgeleitet wurde, leicht entsteht (s. o.).

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXXIV.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 13. November 1916.)

Über eine Methode zur Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone, gegründet auf die Überführung zweifach gebromter Cyclohexanone in pentacyclische α-Oxycarbonsäuren.[1])

In der vorigen Abhandlung ist schon darauf hingewiesen worden, daß man *Dibromide* der *Cyclohexanone* mit bestimmter Stellung der Bromatome unschwer in *pentacyclische α-Oxysäuren* mit gleichem Kohlenstoffgehalt abwandeln kann und daß die für diese Reaktion geeigneten Dibromide im allgemeinen sehr leicht entstehen, wenn man die Cyclohexanone in Eisessiglösung mit 4 Atomen Brom versetzt.

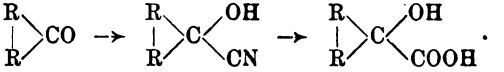
Die Konstitution der auf diese Weise erhältlichen Bromide und die Annahmen, die über den weiteren Reaktionsverlauf gemacht werden können, sollen nachher

[1]) Eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Resultate dieser Arbeit ist in den Göttinger Nachrichten d. K. Ges. d. Wiss. **1916**, S. 244 erschienen und auch in das Zentralbl. **1916**, I, 365 übergegangen.

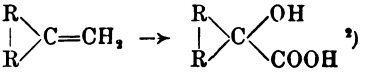
Digitized by Google

erörtert werden. Zunächst seien die aus der festgestellten Tatsache sich ergebenden präparativen Vorteile ins Auge gefaßt.

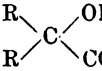
Cyclische α-Oxysäuren sind bisher wesentlich nur nach zwei Verfahren synthetisch erhältlich. Man kann solche bereiten: 1. Aus den Blausäure-Additionsprodukten cyclischer Ketone



2. Aus Methenkohlenwasserstoffen[1]) (deren synthetische Gewinnung vorläufig umständlich ist) durch Oxydation:



Beide *synthetische* Methoden müssen von cyclischen *Ketonen* mit *geringerem* Kohlenstoffgehalt ausgehen. Gerade die *Cyclopentanone* sind nun, im Vergleich mit den Cyclohexanonen nur in geringer Zahl bekannt und die bisher bequemste Art ihrer Synthese, durch die Dicarbonsäuren der Adipinsäurereihe hindurch, findet wiederum ihre Grenze in der mangelhaften Zugänglichkeit vieler dieser zweibasischen Säuren. Dagegen sind *Cyclohexanone* nicht nur wegen ihres natürlichen Vorkommens zugänglich, sondern auch einerseits nach dem Sabatierschen Verfahren aus Phenolen, andrerseits auf Grund der so überaus wertvollen Knoevenagelschen Synthese in großer Zahl bereitbar.

Ist es nun möglich, ganz allgemein *Cyclohexanone* in pentacyclische *α-Oxysäuren* von gleichem Kohlenstoffgehalt abzuwandeln, so ist man nicht nur im Besitz einer neuen Methode zur Gewinnung dieser Säuren, sondern gleichzeitig in der Lage, *Cyclopentanone* herzustellen, denn durch Oxydation läßt sich bekanntlich mit größter Leichtigkeit  in überführen. Mit anderen Worten:

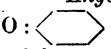
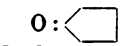
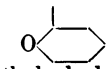
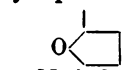
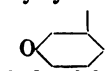
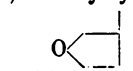
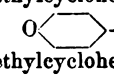
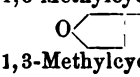
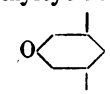
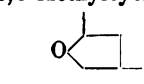
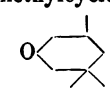
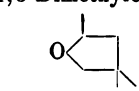
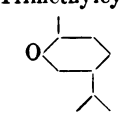
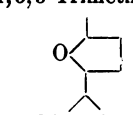
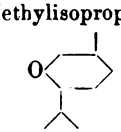
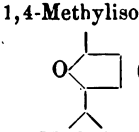
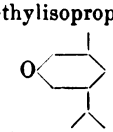
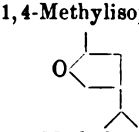
[1]) Siehe Wallach, Terpene und Campher, Aufl. II, 122, 164.

[2]) Typisches Beispiel: Überführung von natürlich vorkommendem β-Pinen in Nopinsäure; von Camphen in Camphenylsäure.

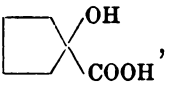
Digitized by Google

es ist ein neuer und einfacher Weg erschlossen, um Cyclopentanone aus den um ein Kohlenstoffatom reicheren Cyclohexanonen (durch Elimination einer CH_2-Gruppe aus dem Ring) zu erhalten.

Bisher ist diese Abwandlungsmöglichkeit unter Anwendung von 9 verschiedenen Cyclohexanonen geprüft worden. Die erreichten Endresultate ergeben sich durch einen Blick auf die folgende Tabelle, in der dem angewandten Cyclohexanon das daraus erhaltene Cyclopentanon gegenübergestellt ist.

Angewandt.		*Erhalten.*
 Cyclohexanon	→	 Cyclopentanon
 1,2-Methylcyclohexanon	→	 1,2-Methylcyclopentanon
 1,3-Methylcyclohexanon	→	 1,3-Methylcyclopentanon
 1,4-Methylcyclohexanon	→	 1,3-Methylcyclopentanon
 1,3-Dimethylcyclohexanon-5	→	 1,3-Dimethylcyclopentanon-5
 (Dihydroisophoron) 1,3,3-Trimethylcyclohexanon-5	→	 1,3,3-Trimethylcyclopentanon-5
 (Carvomenthon) 1,4-Methylisopropylcyclohexanon-6	→	 (Dihydrocampherphoron) 1,4-Methylisopropylcyclopentanon-5
 (Menthon) 1,4-Methylisopropylcyclohexanon-5	→	 (Dihydrocampherphoron) 1,4-Methylisopropylcyclopentanon-5
 1,3-Methylisopropylcyclohexanon-5	→	 1,3-Methylisopropylcyclopentanon-5

Digitized by Google

Allen nach dem neuen Verfahren bereitbaren Cyclopentanonen entsprechen als Muttersubstanzen also *α-Oxysäuren* vom Typus  , aus denen eben die Ketone erst durch Oxydation gewonnen werden. Auch diese in vielen Repräsentanten nun zugänglichen *α-Oxysäuren* sind für die Systematik der pentacyclischen Verbindungen nicht ohne Bedeutung. Man kann sie (z. B. durch Abwandlung in die Hologenverbindungen unter Austausch von OH gegen Halogen und folgende Reduktion) in *gesättigte pentacyclische Monocarbonsäuren* verwandeln, oder aber durch Wasserabspaltung in *ungesättigte Cyclopentencarbonsäuren.* Bei den pentacyclischen α-Oxysäuren scheint sich die intramolukulare Wasserabspaltung leichter zu vollziehen als bei den hexacyclischen.[1]) Mehrfach wurde beobachtet, daß schon bei der Vakuumdestillation noch unreiner Säuren Wasserabspaltung erfolgt, indem die beigemengten Verunreinigungen die Reaktion katalytisch begünstigen. Die ungesättigten Säuren der Reihe zeichnen sich durch ihren starken Geruch und ihre viel größere Flüchtigkeit mit Wasserdampf vor den geruchlosen und schwer flüchtigen α-Oxysäuren aus, wodurch ein Herausarbeiten erleichtert wird. Von diesen ungesättigten Säuren beanspruchen besonderes Interesse die aus der *Methylisopropyl-cyclopentan-α-oxycarbonsäure* ableitbaren Säuren, $C_{10}H_{16}O_2$, wegen ihrer nahen Beziehung zur *Pulegensäure* (s. Abhandl. CXXI); hier mag auch die Beobachtung angeführt werden, daß die *Ferrisalze* unserer α-Oxysäuren in manchen Fällen sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen (s. unten Abschnitt 6). Da viele der Oxysäuren in stereoisomeren Modifikationen existenzfähig sein müssen, ist es erwünscht, die vorliegenden Beobachtungen nach dieser Richtung zu ergänzen und namentlich die nach der Cyanhydratmethode aus den neugewonnenen Cyclopentanonen herstellbaren Säuren mit den durch Umfor-

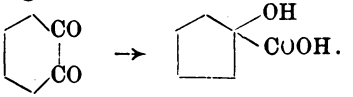
[1]) A. a. O. v. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1389 (1915).

Digitized by Google

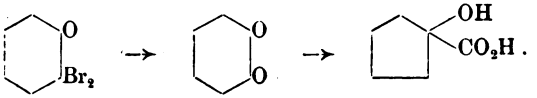
mung der Cyclohexanondibromide erhältlichen zu vergleichen, um die Zulässigkeit der im folgenden gemachten Voraussetzungen über den Bau der erhaltenen Oxysäuren zu kontrollieren.

Es wäre nun zu erörtern, welche Konstitution die in Betracht kommenden *Dibromide der Cyclohexanone* besitzen und welche Reaktionsfolge deren Abwandelbarkeit in pentacyclische α-Oxycarbonsäuren bedingt.

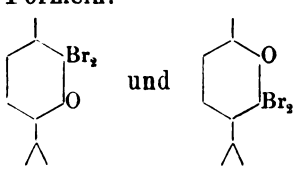
Der nächstliegende Gedanke war der, daß der Umwandelung die intermediäre Entstehung von *Orthodiketonen* direkt vorausgehen müßte, denn ein Orthodiketon der Cyclohexanonreihe wird durch Alkali die Benzilsäureumlagerung erleiden und direkt in eine pentacyclische α-Oxysäure übergehen können.



Dürfte man also annehmen, daß bei direktem Einführen von 2 Bromatomen in ein Cyclohexanon beide Halogenatome benachbart zum Carbonyl an *ein* Kohlenstoffatom treten, so wäre die ganze Reaktionsfolge in einfachster Weise erklärt.



Die Zulässigkeit dieser nächstliegenden Annahme schien im Beginn der Untersuchung auch deshalb an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen, weil festgestellt wurde, daß *Menthon* und *Tetrahydrocarvon* (Carvomenthon) *dieselben* Abwandlungsprodukte liefern. Dürfte man den beiden aus diesen Ketonen durch direkte Substitution leicht erhältlichen und natürlich voneinander verschiedenen Dibromiden die Formeln:

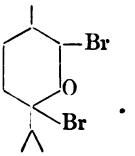


Digitized by Google

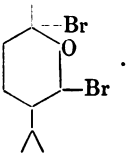
geben, so wäre ersichtlich, daß aus ihnen durch Austausch von Brom gegen Sauerstoff dasselbe Orthodiketon und weiter *dieselbe* pentacyclische α-Oxysäure entstehen muß. Aber es hat sich der Beweis führen lassen, daß die einfachste Erklärung hier — und, wie man also schließen darf, auch für die analogen Fälle — nicht die richtige ist. Das ergibt sich aus folgenden Tatsachen.

1. Es läßt sich nachweisen, daß bei den durch direkte Substitution aus Menthon und aus Carvonmenthon entstehenden Dibromiden die beiden Bromatome *nicht* an ein und demselben Kohlenstoffatom stehen, sondern daß das eine den benachbart zum Carbonyl stehenden tertiär gebundenen Wasserstoff verdrängt, während das zweite, wie nun nicht anders anzunehmen, auf die andere Seite des CO in das Molekül eintritt. (Näheres siehe experimentellen Teil, Abschnitt 7.)[1])

Den beiden als Paradigma für die Erklärung der beobachteten Umwandlungen dienenden Dibromiden kommen also die Formeln zu:



Menthondibromid



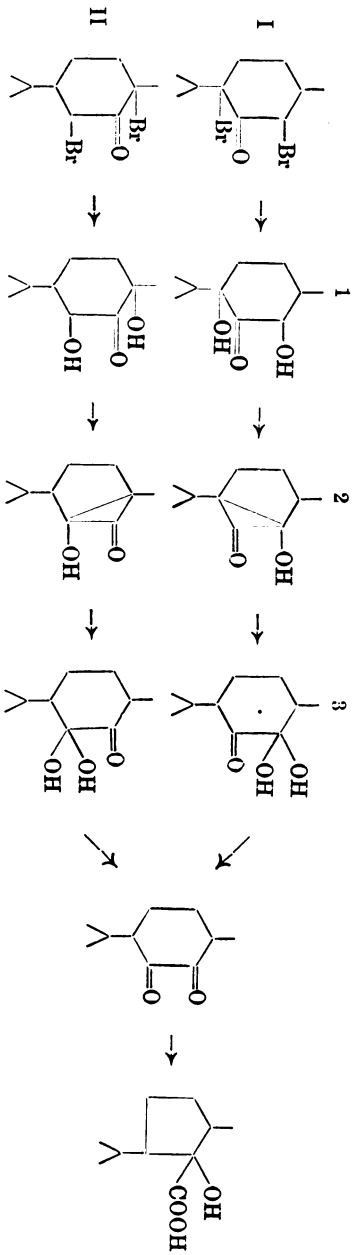
Carvomenthondibromid

Schematisch kann man nun allerdings leicht formulieren, daß auch diese ganz verschieden gebauten Dibromide bei der Umsetzung mit Kali zu demselben Orthodiketon (und also auch zu derselben α-Oxysäure) führen könnten. Man braucht nur anzunehmen, daß sich der durch die folgenden Formeln verdeutlichte Vorgang abspielt:

---

[1]) Erst nach vollkommenem Abschluß dieser Untersuchung wurde ich mit dem kurzen Referat über eine Arbeit von Cusmano bekannt Zentralbl. **1914**, I, 976), der zu denselben Resultaten gekommen ist (siehe auch weiter unten, Abschnitt 7).

Digitized by Google



Gegen einen solchen Verlauf spricht aber das Folgende.

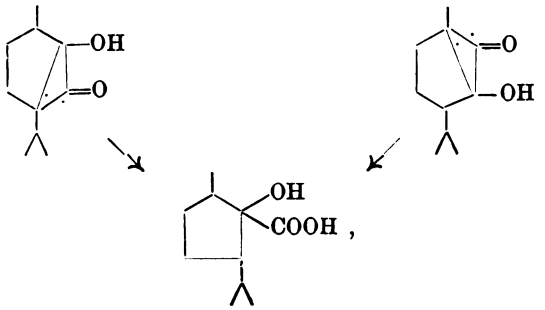
2. Es konnte bei der Überführung der Dibromcyclohexanone in pentacyclische *α*-Oxysäuren — und zwar in den meisten Fällen sehr bequem und ausgiebig — ein *Zwischenprodukt* der Reaktion von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ isoliert werden. Geht man also z. B. vom Menthon, $C_{10}H_{18}O$, aus, so besitzt jenes die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$. Das entspräche nun tatsächlich der Zusammensetzung eines cyclischen Orthodiketons. Den erhaltenen Produkten fehlen aber vollkommen die Eigenschaften eines solchen.

Orthodiketone sind in der Regel *gelb* gefärbt. Die tatsächlich erhaltenen Verbindungen von der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ sind in reinem Zustand völlig farblos. Sie verhalten sich gegen Permanganat stark ungesättigt, reduzieren Silber- und alkalische Kupferoxysalzlösungen, zeichnen sich durch *auffallende Flüchtigkeit* aus, sind in Natron-

Digitized by Google

lauge löslich, durch Alkali aber nicht ganz leicht zu den α-Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ hydrolysierbar, vielmehr bedarf es dazu eines längeren Erwärmens oder höherer Temperatur. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen *Ferrichlorid*lösungen, womit sie eine tief *violettschwarze* Färbung geben.

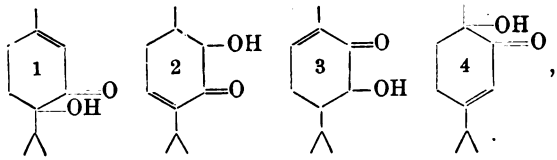
Ebensowenig wie als *Orthodiketone* können die Zwischenprodukte als Verbindungen mit *intracyclischer Dreiringbindung* angesprochen werden, wie sie oben als zweite Phase des Reaktionsverlaufs hypothetisch formuliert wurden. Verbindungen solchen Baues könnten zwar, auch ohne daß als Zwischenprodukte Diketone angenommen werden müßten, in eine α-Oxysäure übergehen:



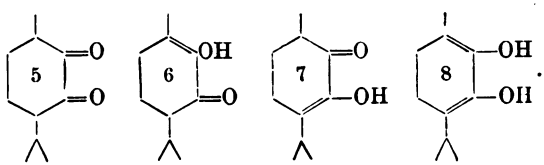
und zwar müßte — den Beobachtungen entsprechend — Menthondibromid und Carvomenthondibromid zu *derselben* α-Oxysäure führen, aber die *Zwischenprodukte* $C_{10}H_{16}O_2$ aus den isomeren Ketonen müßten, bei der Richtigkeit dieser Annahme, deutlich voneinander verschieden sein, was wiederum nicht zutrifft.

So kommt man zu der Annahme, daß man es mit *ungesättigten Ketolen* zu tun hat. Damit würde auch das Verhalten der Verbindungen gegen Ferrichlorid und ihr starkes Reduktionsvermögen in bestem Einklang stehen. Eine *direkte* Bildung solcher Ketole aus den Dibromiden, unter Austausch eines Bromatoms gegen OH und Abspaltung des zweiten als Bromwasserstoff, findet indes keinesfalls statt, sonst wäre aus *Menthon* die Verbindung 1 oder 2, aus *Carvomenthon* 3 oder 4 zu erwarten:

Digitized by Google



d. h. die Produkte $C_{10}H_{16}O_2$ aus Menthon und aus Carvomenthon müßten wiederum *verschieden* sein. Zu identischen Ketolen kommt man in diesem Fall nur, wenn man annimmt, daß sich zunächst ein Diketon (5) bildet, das sich aber dann sofort enolisiert. Dabei könnte als *Halbenol* 6 oder 7 entstehen.



Nimmt man aber eine besonders leichte Enolisierbarkeit der Orthodiketone der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ an, so hat man auch damit zu rechnen, daß die Verbindungen sich gelegentlich wie zweifach ungesättigte Glykole vom Typus 8 verhalten könnten.

Um Anhaltepunkte zur Entscheidung der hier vorliegenden Konstitutionsfragen zu gewinnen, ist angestrebt worden, alle verschiedenen Zwischenprodukte $C_nH_{2n-4}O_2$ aus den für die Versuche zu Gebote stehenden Cyclohexanonen zu gewinnen und auf ihr Verhalten zu prüfen. Dabei erwiesen sich nun nicht alle Ketone als gleich günstig für die Untersuchung, insofern die auf angegebenem Wege bereiteten, als Ausgangsmaterial dienenden *Dibromide* gerade der *einfachsten* Ketone teilweise noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, also kein ganz einwandfreies Ausgangsmaterial vorstellten. Aus der Reihe der einfachsten Cyclohexanone wurde nur das Dibromid aus *1,2-Methylcyclohexanon* mit der größten Leichtigkeit fest, während die Dibromide aus Cyclohexanon, sowie aus 1,3- und 1,4-Methylcyclohexanon in flüssigem Zustand Verwendung finden mußten.

Digitized by Google

Ganz entsprechend ergab sich nun, daß das feste Dibromid aus *1,2-Methylcyclohexanon* sich in eine gut krystallisierende Verbindung, $C_7H_{10}O_2$, leicht überführen ließ, während die Bromide des *Cyclohexanons* und *1,3-Methylcyclohexanons* nur flüssige, mit Ferrichlorid reagierende, flüchtige Verbindungen lieferten, und aus *1,4-Methylcyclohexanon* eine solche Verbindung bisher überhaupt nicht erhalten worden ist. Es bleibe dahingestellt, ob das an den eingehaltenen (übrigens von den sonstigen nicht abweichenden) Versuchsbedingungen lag. Jedenfalls ist *das sehr abweichende Verhalten der ortho- und paraständig substituierten einfachen Cyclohexanone* recht bemerkenswert und muß im Auge behalten werden. Falls nämlich die erst gemachte Annahme von der Enolisierbarkeit der gesättigten Orthodiketone der Cyclohexanreihe richtig ist, so wäre aus diesen Beobachtungen zu schließen, daß die Leichtigkeit der Bindungsverschiebung durch die Stellung eines Methyls (oder überhaupt eines Alkyls) zum Carbonyl sehr stark beeinflußt wird.

Wurden nun die aus den verschiedenen Dibromiden durch Umsetzung mit Kali gewonnenen bromfreien Verbindungen in wäßriger Lösung mit essigsaurem Semicarbazid vermischt, so erhielt man aus dem krystallisierten $C_7H_{10}O_2$ (aus 1,2-Methylcyclohexanon) schnell ein normales, gut krystallisierendes, ziemlich *lösliches Semicarbazon*, $C_7H_{10}O.N.NHCONH_2$, während die auf analoge Weise aus Cyclohexanondibromid und aus 1,3-Methylcyclohexanondibromid erhaltenen öligen Substanzen mit Semicarbazid durch außerordentliche *Schwerlöslichkeit* ausgezeichnete Niederschläge geben, die kein normales Semicarbazon eines Ketons darstellten, sondern durch Addition von Semicarbazid entstandene Verbindungen zu sein schienen, vielleicht aber auch Diketonsemicarbazone vorstellen. Darüber ist noch nicht entschieden. Bei den *höheren Homologen* der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$, die alle in gut krystallisierter Form erhalten wurden, gelang es

Digitized by Google

bisher überhaupt noch nicht, bei gewöhnlicher Temperatur und innerhalb der üblichen kurzen Einwirkungszeit durch Umsetzung mit Semicarbazid eine Verbindung zu erzielen.

Also erst bei einem einzigen Glied der Reihe hat sich bis jetzt das Vorhandensein *eines* Ketonsauerstoffatoms experimentell leicht nachweisen lassen und das gilt bemerkenswerterweise für das Derivat aus dem *Ortho*methylcyclohexanon.[1])

Immerhin könnte man das Gelingen der typischen Reaktion wenigstens bei einem ganz charakteristischen Repräsentanten aus der Zahl unserer Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$ als genügenden Beweis für deren *Ketol*charakter hinnehmen. Die sonst beobachteten chemischen Eigenschaften der Substanzen würden sich, wie schon oben gesagt, mit der Annahme, daß *ungesättigte Ketole* vorliegen, auch gut erklären lassen. Nur die *große Flüchtigkeit* der Verbindungen läßt sich mit dieser Annahme doch nicht recht in Einklang bringen.

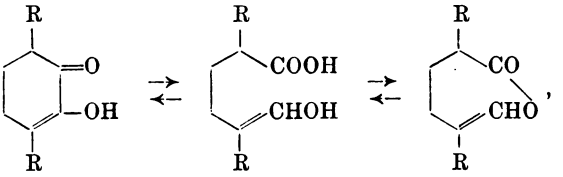
Cyclohexanone sind ja, wenn auch nicht ungewöhnlich leicht, mit Wasserdampf flüchtig. Zugehörige gesättigte Oxyketone, von denen man eine ganze Anzahl kennt, sind schon merklich *schwerer* flüchtig und ungesättigte Oxyketone sollten, nach aller Analogie zu schließen, nur sehr schwer flüchtig sein. Statt dessen zeichnen sich die Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$ meist durch *ganz hervorragende* Flüchtigkeit aus. Diese Eigenschaft würde für *zweifach ungesättigte Orthoglykole* (Form. 8) eher zu erwarten sein. Aber noch auf etwas anderes mag beiläufig hingewiesen werden. Ihr Verhalten gegen Kali- und Natronlauge verleiht unseren Verbindungen auch eine gewisse Ähnlichkeit mit *Lactonen*.[2]) Es darf daher nicht

[1]) Wie es mit der Bildung von *Oximen* steht, ist noch nicht systematisch untersucht worden. Dabei kommt auch in Betracht, daß zur Oximierung alkalische Lösungen erforderlich zu sein pflegen und damit einer Enolisierung, erst im Verlauf der Umsetzungsreaktion, Vorschub geleistet werden könnte.

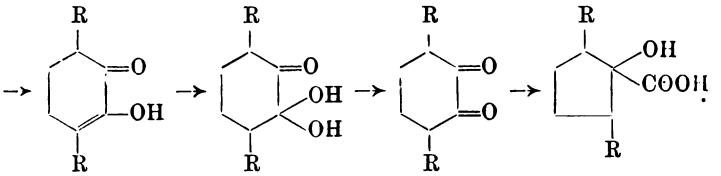
[2]) In bezug auf Flüchtigkeit, Wasserlöslichkeit und auch auf Geruch läßt sich z. B. eine Ähnlichkeit der ungesättigten Verbin-

Digitized by Google

ganz außer acht gelassen werden, daß ungesättigte, cyclische Ketole sich zu labilen, *ungesättigten Lactonen* isomerisieren könnten:



ein Vorgang, der, bei Gegenwart von Alkali als leicht reversibel aufgefaßt, doch wieder durch Orthodiketone zu α-Oxysäuren führen würde:



Eine sichere Interpretation, welcher Reaktionsmechanismus sich bei den besprochenen Umwandlungen tatsächlich abspielt, kann ohne weitere experimentelle Prüfung der Vorgänge und der entstehenden Zwischenverbindungen noch nicht gegeben werden. Für einzelne Fälle ist bereits festgestellt, daß die als Endprodukt unserer Reaktion entstehenden α-Oxysäuren nicht *direkt* aus den Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$ entstehen, sondern daß sich im ersten Schritt schlecht zu isolierende *flüssige Säuren* bilden, die sich dann erst zu den gut charakterisierten pentacyclischen α-Oxysäuren abwandeln.

Damit ist die Berechtigung der Annahme, daß allein Benzilsäureumlagerung erleidende Orthodiketone als Zwischenphasen der Reaktion anzunehmen sind, überhaupt widerlegt. Man kommt vielmehr zu der Auffassung, daß sich ein verwickelterer Prozeß abspielt, bei dem die als

dung $C_{10}H_{16}O_2$ aus Menthon mit dem gesättigten isomeren Dihydrocarvenolid (diese Annalen **392**, 49 (1912)), das sicher als Lacton anzusprechen ist, nicht verkennen.

Digitized by Google

vorhanden vorausgesetzten (bzw. aus Isomeren leicht zurückgebildeten) *Ketole* ihrerseits zunächst unter intermediärer Ringsprengung Säuren liefern, die erst durch innere Kondensation in pentacyclische α-Oxysäuren übergehen. Solche als Zwischenprodukt aufzufassende Säuren sind, wie gesagt, in einigen Fällen zwar als vorhanden nachgewiesen, konnten aber noch nicht analysenrein isoliert werden. Hier bleiben also noch Lücken auszufüllen.

Experimenteller Teil.

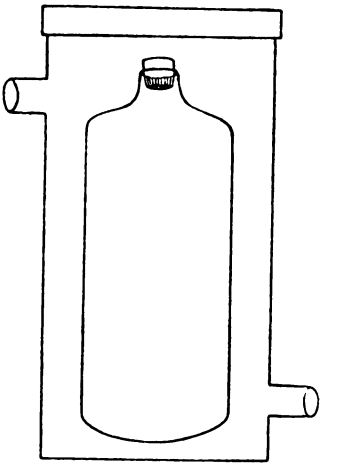
Folgende Bemerkungen seien vorausgeschickt.

Zwecks Umsetzung der zur Untersuchung gelangten Dibromide wurde gewöhnlich etwa 4 prozentige überschüssige Kalilauge angewandt. Handelt es sich um flüssige Bromide oder vollzieht sich bei festen die Reaktion leicht, so kann man die Einwirkung der Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur in Glasgefäßen unter Schütteln auf der Schüttelmaschine vor sich gehen lassen. Erwärmen beschleunigt die Reaktion wesentlich, verursacht aber schnelleres Verschwinden der auftretenden flüchtigen Zwischenprodukte. Die hochschmelzenden Bromide können überhaupt nur unter gleichzeitiger Erwärmung zur Umsetzung angeregt werden. In diesem Fall ist die Verwendung von Glasgefäßen ungeeignet und es hat sich sehr bewährt, die Reaktion dann unter Verwendung kupferner Gefäße durchzuführen. Über die *Apparatur*, die bei den Versuchen zur Anwendung kam, ist folgendes zu sagen (siehe Figur).

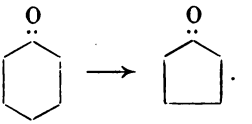
Eine länglich geformte Kupferblase, die, je nach der Menge der zu verarbeitenden Substanz, ein oder mehrere Liter Inhalt haben kann, wird mit dem umzusetzenden Bromid und der erforderlichen Menge Kalilauge so beschickt, daß die Flüssigkeit, um ein gutes Durchschütteln zu ermöglichen, das Gefäß nicht mehr als etwa $^2/_3$ füllt. Dann wird die fest verkorkte Blase in eine Büchse von Weißblech mit Hilfe von Putzwolle eingebettet. An die

Digitized by Google

Blechbüchse sind zwei Ansätze so angelötet, daß Wasserdampf durch das Gefäß hindurchgeleitet werden kann. Die verschlossene Blechbüchse wird auf eine Schüttelmaschine fest eingespannt und während des Schüttelns je nach Bedarf kürzere oder längere Zeit Wasserdampf durch den Hohlraum geleitet, so daß also während der Umsetzung die Temperatur bis auf 100° gehalten werden kann. Nach beendeter Operation können flüchtige Bestandteile direkt aus der Kupferblase mit Wasserdampf übergetrieben werden. Der alkalische Rückstand wird nach dem Erkalten des Gefäßes — je nach Umständen — ausgeäthert oder auschloroformiert, sei es, um entstandene Harze zu entfernen, sei es, um nicht flüchtige neutrale Umsetzungsprodukte zu gewinnen. Schließlich wird die alkalische Flüssigkeit angesäuert und entstandene sauere Produkte werden in geeigneter Weise herausgearbeitet. Wie dies Verfahren in einzelnen Fällen zweckmäßig zu variieren ist, wird aus dem Folgenden hervorgehen.



1. **Umsetzung von Dibromcyclohexanon mit Kalilauge. Überführung von Cyclohexanon in Cyclopentanon,**



Früher habe ich gefunden[1]), daß, wenn man *Cyclohexanon* ohne Verdünnungsmittel bromiert, sehr leicht ein *Tetrabromid* entsteht, das in 2,6-Dibromphenol überführbar

[1]) Diese Annalen **343**, 42 (1905).

Digitized by Google

ist, woraus folgte, „daß bei der Bromierung des Cyclohexanons beide dem Carbonyl *benachbarte* Kohlenstoffatome Brom aufnehmen".

Wird Cyclohexanon in Eisessiglösung mit 4 Atomen Brom versetzt, so entsteht ein *Dibromid*, das man als *1,3-Dibromcyclohexanon-2* ansprechen muß. Es ist nötig bei diesen, wie bei allen, auch mit den Homologen des Cyclohexanons ausgeführten, analogen Versuchen von *ganz reinen*, am besten durch das Semicarbazon hindurch gereinigten, Ketonen auszugehen[1]), andernfalls entstehen die für die Umsetzungen nötigen Dibromide nicht glatt und sich bildende Nebenprodukte erschweren ungemein die Reindarstellung der zu gewinnenden Präparate.

10 g Cyclohexanon werden in 40 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit 10,9 ccm Brom versetzt. Nach einigem Stehen wird nichtabsorbiertes Brom durch Hinzugeben wäßriger schwefeliger Säure entfernt und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Das entstandene Dibromid scheidet sich als etwas gefärbtes Öl aus. Es wird abgehoben, durch Waschen von anhaftender Säure befreit und mit einer Lösung von 20 g Kali in 900 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durchgeschüttelt. Die Reaktion ist nach etwa einer Stunde schon beendet und alles Bromid in Lösung gegangen.

Beim Öffnen des Gefäßes bemerkt man — *wie übrigens in allen analogen Fällen* — Minusdruck. Es ist also von der alkalischen Lösung etwas Sauerstoff absorbiert worden.

Die Lösung ist wasserhell, abgesehen von einer kleinen Menge darin verteilten, rötlich gefärbten Harzes, von dem abfiltriert wird. Aus dem alkalischen Filtrat nimmt Äther nur eine geringe Menge eines neutralen Körpers auf. Säuert man direkt an, so kann durch Äther der Flüssigkeit auch nur eine geringe Menge

[1]) Die z. B. von Poulenc-Frères in den Handel gebrachten Präparate cyclischer Hexanone sind, ohne besondere Reinigung, für die Versuche ganz ungeeignet.

Digitized by Google

Säure entzogen werden. Wasserdampf führt aus der saueren Lösung eine flüchtige Verbindung mit, die durch Ferrichlorid violett gefärbt wird. Man hat es hier wohl sicher mit dem *Zwischenprodukt* $C_6H_8O_2$ zu tun, das aber bisher noch nicht in größerer Menge isoliert worden ist. Semicarbazidacetat gibt mit einer wäßrigen Lösung der Substanz einen durch enorme Schwerlöslichkeit ausgezeichneten, um 230° unter Zersetzung schmelzenden Niederschlag, der nach dem Auswaschen analysiert wurde. Dabei wurden Zahlen erhalten, die am besten auf ein Additionsprodukt von $C_6H_8O_2$ zu Semicarbazid stimmen, gar nicht auf das normale Semicarbazon eines Ketols, besser auf das Semicarbazon eines Diketons.

0,1495 g gaben 0,2420 CO_2 und 0,0924 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{13}O_2N_3$	$C_7H_{11}O_2N_3$	$C_8H_{14}N_6O_2$	Gef.
C	44,89	49,76	42,48	44,15
H	7,00	6,56	6,19	6,91

Dampft man das ursprüngliche, filtrierte und alkalisch reagierende Umsetzungsprodukt des Cyclohexanonbromids mit Kali in einer Porzellanschale ein, so stellt sich mit fortschreitender Konzentration Dunkelfärbung ein. Beginnt an den Wänden des Gefäßes etwas braun gefärbte Substanz sich abzuscheiden, so läßt man erkalten, säuert mit Schwefelsäure (1 : 2) an und äthert aus.

Die in den Äther gehende *α-Oxycarbonsäure* erstarrt nach Entfernung des Lösungsmittels krystallinisch, enthält aber noch bräunlich gefärbte Verunreinigungen, die man durch Lösen der Säure in Benzol oder besser in trockenem Äther und fraktioniertes Ausscheiden der Substanz durch Ligroin entfernen kann. Noch bequemer ist es, die rohe Säure mit wenig kaltem Wasser zu digerieren und zu filtrieren, wobei der größte Teil der Verunreinigungen auf dem Filter zurückbleibt. Durch Eindampfen des Filtrats gewinnt man reinere Säure. Schon genügend vorgereinigte Säure kann man durch Destillation im Vakuum von färbenden, durch Krystallisation

Digitized by Google

schwer zu entfernenden Verunreinigungen gut befreien.[1]) Die so ganz farblos erhältliche Substanz wird dann noch aus Äther-Ligroin und schließlich aus Wasser umkrystallisiert. Sie bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 103 bis 104°.

Wird die Säure mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich stürmisch Kohlendioxyd, und in dem stark nach *Cyclopentanon* riechenden Destillat läßt sich die Anwesenheit dieses Ketons sehr leicht konstatieren. Versetzt man einen Teil der wäßrigen Flüssigkeit mit Benzaldehyd und so viel Alkohol, daß eine klare Lösung entsteht, und fügt dann etwas Natronlauge hinzu, so trübt sich die Lösung nach ganz kurzer Zeit und das in ihr unlösliche *Dibenzylidencyclopentanon* scheidet sich in reichlicher Menge aus. Die Ausscheidung wird abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol erhält man die *Dibenzylidenverbindung* rein, in den charakteristischen bei 191° schmelzenden Kryställchen.

Ein anderer Teil des Destillats wird mit festem Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zu gleichen Teilen versetzt. Aus der entstandenen Lösung scheidet sich sehr bald das *Cyclopentanonsemicarbazon* aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, je nach dem Erhitzen, bei 209—210° oder auch 216—217° schmilzt. Zu beachten ist, daß dies Semicarbazon auch sehr reichlich in kochendem Wasser löslich ist und daraus umkrystallisiert werden kann.

Sowohl das Semicarbazon als auch die Dibenzylidenverbindung wurden mit entsprechenden, aus Cyclopentanon dargestellten Präparaten gemischt und zeigten dabei keine Schmelzpunktsdepression. Damit ist erwiesen,

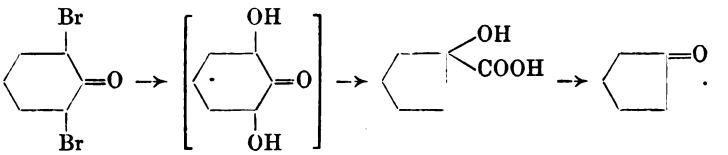
[1]) Noch unreine Säure zersetzt sich auch bei der Vakuumdestillation teilweise. Es entsteht ungesättigte Säure und andere Nebenprodukte. U. a. wurde ein in Äther schwer löslicher, aus Wasser krystallisierbarer, bei 173—174° schmelzender Körper dabei erhalten.

Digitized by Google

daß die bei 103—104° schmelzende Säure nichts anderes als die *α-Oxycarbonsäure des Cyclopentanons* sein kann.

Diese Säure ist bereits von J. Wislicenus[1]) aus *Cyclopentanoncyanhydrat* dargestellt worden. Zum Vergleich wurde die Säure nach dieser Methode bereitet. Sie unterschied sich in nichts von der vorher beschriebenen, schmolz auch bei 103—104° und ein Gemisch beider Säuren zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Die Umformung des Dibromcyclohexanons hat sich demnach in folgendem Sinne abgespielt:



Die Reaktionen verlaufen so schnell und leicht, daß man die Abwandlung von *Cyclohexanon* zu *Cyclopentanon* ganz gut zu einem Vorlesungsversuch ausgestalten kann. Die Bromierung von Cyclohexanon und die Lösung des Bromids durch Schütteln mit Kali vollzieht sich in ganz kurzer Zeit. Einer vorher bereiteten, etwas eingeengten und dann angesäuerten alkalischen Lösung läßt sich die Oxycarbonsäure sehr leicht entziehen. Zu deren Umwandlung in das Keton kann man — ohne jede weitere Reinigung — die rohe Säure verwenden, die man dann am bequemsten mit einer angesäuerten Permanganatlösung vermischt und destilliert. Das Cyclopentanon im Destillat läßt sich durch Darstellung der Dibenzylidenverbindung in wenigen Minuten nachweisen. Diese scheidet sich alsbald aus, wenn man das Destillat mit einer alkoholischen Lösung von etwas Benzaldehyd und wenigen Tropfen Natronlauge versetzt.

---

[1]) Diese Annalen **275**, 334 (1893); s. ferner Meerwein u. Unkel, diese Annalen **376**, 156 (1910).

Digitized by Google

2. Überführung von Methyl-(1)-cyclohexanon-2 in Methyl-(1)-cyclopentanon-2,

Dibrom-(1,3)-methyl-(1)-cyclohexanon-(2).

Die Bromierung von reinem *1,2-Methylcyclohexanon* unter den beim Cyclohexanon angegebenen Bedingungen (in Eisessiglösung) erfolgt sehr glatt und führt zu einem *krystallisierten Dibromid,* das nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure oder Methylalkohol (unter Abkühlung auf 0°) bei 42—43° schmilzt.

0,1044 g gaben 0,1468 BrAg.

	Ber. für $C_7H_{10}Br_2O$	Gef.
Br	59,22	59,67

Verbindung $C_7H_{10}O_2$.

Die Umsetzung des krystallisierten Bromids aus 1,2-Methylcyclohexanon mit Kalilauge vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit spielender Leichtigkeit.

In diesem Fall gelingt es auch sehr leicht, das erste Produkt der Reaktion zu fassen.

Wenn man die erhaltene, farblose, alkalische Lösung filtriert, alsbald ansäuert und mit Wasserdampf destilliert, so geht ungemein leicht eine schneeweiße, schnell erstarrende Substanz über, die merklich löslich in Wasser ist, dem wäßrigen Destillat daher durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden muß, wenn man Verluste vermeiden will. In Äther ist die Verbindung ungemein löslich. Wenn man sie aus warmem Wasser unter Zusatz von wenig Methylalkohol umkrystallisiert, erhält man sie in herrlichen langen Nadeln, die bei 62—63° schmelzen.

0,1742 g gaben 0,4236 CO_2 und 0,1210 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{10}O_2$	Gef.
C	66,62	66,32
H	7,99	7,78

Gegen Permanganat verhält sich die Verbindung

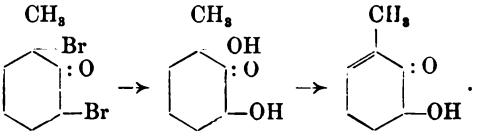
Digitized by Google

$C_7H_{10}O_2$ stark ungesättigt. Sie besitzt saueren Charakter, ist löslich in Natronlauge und durch Säuren aus der Lösung wieder fällbar, wird der alkalischen Lösung durch Äther aber nur sehr unvollkommen entzogen. Sie wirkt *stark reduzierend* gegenüber Silber-, Gold- und alkalischen Cuprisalzlösungen. Mit Ferrichlorid gibt sie eine violettschwarze Färbung, so daß man ihre Anwesenheit auch in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen mit diesem Reagens leicht nachweisen kann. Mit essigsauren Semicarbazidlösungen versetzt, scheiden wäßrige Lösungen *nach kurzer Zeit* ein normales *Semicarbazon* aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 174—175° schmelzende Nadeln bildet.

0,1400 g gaben 0,2680 CO_2 und 0,0926 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{13}N_3O_2$	Gef.
C	52,42	52,21
H	7,16	7,40

Die Verbindung enthält demnach unzweifelhaft eine Ketongruppe und würde ihrem ganzen Verhalten nach sehr wohl als *ungesättigtes Ketol* aufgefaßt werden dürfen, dessen Entstehung man auf Grund der Annahme folgenden Reaktionsverlaufs deuten kann:



Was die Berechtigung dieser Annahme zweifelhaft macht, ist in der Einleitung hervorgehoben.

α-Oxycarbonsäure aus der Verbindung $C_7H_{10}O_2$.

Die Säure entsteht in kleiner Menge schon als Nebenprodukt bei der Umsetzung des krystallisierten Dibromorthomethylcyclohexanons mit überschüssigem Kali. Ausgiebiger und sofort viel reiner erhält man sie beim Erwärmen der bei 62—63° schmelzenden Verbindung $C_7H_{10}O_2$ mit Kalilauge (1:2) auf 130—140° während 2—3 Stunden. Die Reaktionsflüssigkeit ist bräunlich

Digitized by Google

gefärbt, wird durch Einleiten eines Dampfstromes von etwa nicht umgesetzter Substanz befreit, angesäuert und ausgeäthert.

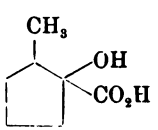
In den Äther geht eine Säure, die nach Entfernung des Lösungsmittels leicht erstarrt, aber bräunlich färbende Verunreinigungen enthält, von denen sie durch wiederholtes Umkrystallisieren kaum ganz befreit werden kann, dagegen erhält man sie durch Destillation im Vakuum rein weiß und durch darauf folgende Krystallisation aus Wasser in schönen Krystallen. Diese schmelzen nach vorhergehendem Sintern bei 74—75°. Daß man es mit einem *Hydrat* zu tun hat, zeigen die Analysen der aus Wasser krystallisierten Substanz (I—III) und solcher Anteile (IV), die vorher im Vakuum erwärmt und destilliert waren.

I. 0,1675 g gaben 0,3364 CO_2 und 0,1312 H_2O.
II. 0,1650 g „ 0,3315 CO_2 „ 0,1292 H_2O.
III. 0,1641 g „ 0,3300 CO_2 „ 0,1290 H_2O.
IV. 0,1576 g „ 0,3345 CO_2 „ 0,1245 H_2O.

	Ber. für		Gef.			
	$C_7H_{12}O_3$	$2C_7H_{12}O_3 + H_2O$	I	II	III	IV
C	58,29	54,86	54,77	54,79	54,73	57,89
H	8,40	8,56	8,76	8,76	8,79	8,83

Für das Vorliegen eines Hydrats spricht auch der Umstand, daß die längere Zeit bei 100° im Schmelzfluß erhaltene Säure ihren Schmelzpunkt erniedrigt und sehr unscharf schmilzt.

Ihr gleich zu besprechendes Verhalten bei der Oxydation läßt die Säure als *Methyl-(1)-oxy-(2)-cyclopentancarbonsäure-2*



erscheinen. Eine Verbindung dieser Konstitution kann man durch das Cyanhydrat hindurch aus Orthomethylcyclopentanon aufbauen. Ein von Fräul. Dr. Joh. Wolff auf meine Veranlassung nach dieser Richtung ausgeführter

Digitized by Google

Versuch ging von einer kleinen Menge Methyl-(1)-cyclopentanon-2 aus, das nach meiner Methode aus Campherphoron gewonnen war.[1]) Die erhaltene Säure ähnelte zwar der eben beschriebenen, schmolz aber schon bei 65—66°. Der Versuch muß in größerem Maßstabe wiederholt werden.

Darstellung von 1,2-Methylcyclopentanon aus der Säure vom Schmelzpunkt 74—75°.

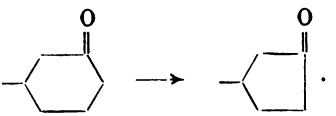
Wird eine wäßrige Lösung des eben beschriebenen schön krystallisierten, bei 74—75° schmelzenden Säurehydrats nach Zusatz von Bleisuperoxyd und etwas Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so geht ein in Wasser sehr lösliches Keton von Cyclopentanongeruch über, das leicht an Semicarbazid geht. Das erhaltene *Semicarbazon* bildete nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol kleine, sternförmig gruppierte, beim schnellen Erhitzen bei 179—180° schmelzende Nädelchen, die sich als völlig identisch erwiesen (Mischschmelzpunkt) mit einem aus Campherphoron gewonnenen Präparat von 1,2-Methylcyclopentanon.

0,1211 g gaben 0,2414 CO_2 und 0,0994 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{13}ON_3$	Gef.
C	54,36	54,36
H	8,45	9,18

Diese Umformung von *1,2-Methylcyclohexanon in 1,2-Methylcyclopentanon darf als die bislang beste und bequemste Gewinnungsmethode für das pentacyclische Keton bezeichnet werden.*

3. Überführung von Methyl-(1)-cyclohexanon-3 in Methyl-(1)-cyclopentanon-3,

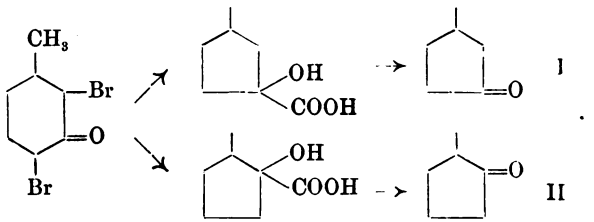


Die Versuche wurden sowohl mit aktivem Methyl-(1)-cyclohexanon-3 (aus Pulegon) als auch mit dem inaktiven

[1]) Diese Annalen **331**, 322 (1904).

Digitized by Google

Keton (aus m-Kresol) ausgeführt und zwar in ganz analoger Weise, wie es für die anderen Homologen des Cyclohexanons beschrieben worden ist. Da die beim Bromieren erhaltenen Dibromide nur flüssig erhalten wurden und keine Gewähr für Reinheit geben, so ist die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erschwert. Dazu kommt, daß bei Metastellung des Methyls zum Carbonyl der Übergang zu einer α-Oxycarbonsäure bzw. einem Cyclomethylpentanon in verschiedener Richtung verlaufen kann:



Der Versuch hat aber gelehrt, daß die Abwandlung sich wesentlich in der ersten Richtung vollzieht. Die Überführbarkeit des *aktiven* oder *inaktiven Methyl-(1)-cyclo-hexanons-3* in *aktives* bzw. in *inaktives Methyl-(1)-cyclopentanon-3* konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden. Dagegen steht die Durcharbeitung der bei diesem Übergang sich abspielenden Reaktionsphasen noch aus. Das bei der Umsetzung des Bromids aus 1,3-Methylcyclohexanon sich zuerst bildende *Zwischenprodukt* von der voraussichtlichen Formel $C_7H_{10}O_2$ ist flüssig und noch nicht näher untersucht. Ebenso bedarf die daraus sich bildende Oxysäure $C_7H_{12}O_3$, die bisher nur schwer in krystallisiertem Zustand zu erhalten war, noch eines eingehenderen Studiums.

Über den bisherigen experimentellen Befund sei vorläufig folgendes berichtet.

Umformung des aktiven 1,3-Methylcyclohexanons.

Das aus Pulegon stammende Präparat wurde zunächst durch das Semicarbazon hindurch gereinigt. 20 g des Ketons wurden in 80 ccm Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 19,2 ccm Brom versetzt, nach einiger Zeit nicht ver-

Digitized by Google

brauchtes Brom durch schwefelige Säure entfernt und die Lösung auf Eis gegossen. Das sich ausscheidende Öl wurde mit Wasser und etwas Natronlauge gewaschen und dann mit einer Lösung von 40 g Ätzkali in 1800 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur durchgeschüttelt. Das Bromid war bis auf einen geringen, klebrigen Rückstand, von dem abfiltriert wurde, in Lösung gegangen. Das alkalische Filtrat gab an Äther ein gelbliches Öl ab, aus dem sich beim Stehen Kryställchen absetzten. Die Hauptmenge des Umsetzungsprodukts blieb im Alkali gelöst. Diese Lösung wurde zu etwa $^3/_4$ Liter eingeengt, angesäuert und mit Äther ausgezogen.

Nach der Entfernung des Äthers hinterblieb ein bräunlich gefärbter Sirup. Die färbenden Bestandteile konnten durch Auskochen mit heißem Wasser und Durchschütteln der wäßrigen Lösung mit Ligroin ziemlich gut entfernt werden. Die eingedampfte, nur hellgelb gefärbte Säure sonderte beim Stehen Kryställchen eines neutralen Körpers ab, der sehr schwer löslich in Alkohol ist, und in farblosen weißen Nadeln von hohem Schmelzpunkt erhalten werden konnte, aber noch nicht untersucht ist. Die davon befreite Säure wurde erst nach längerem Stehen krystallinisch, blieb aber durchtränkt von schwer zu entfernenden sirupösen Anteilen. Ihre Natur als cyclische α-Oxysäure ging aus dem Verhalten hervor. Wurde eine heiße wäßrige Lösung des Produkts mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure destilliert, so ging ein in Wasser ziemlich lösliches Keton in Form von Öltröpfchen über. Die wäßrige Lösung war *rechtsdrehend.* Wurde sie mit etwas Benzaldehyd, Alkohol und Natronlauge versetzt, so schieden sich sehr bald gelbe Flocken aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 149—151° lieferten, was der *Dibenzylidenverbindung des aktiven 1,3-Methylcyclopentanons* entspricht. Mit diesem Nachweis war der Hauptzweck des Versuchs, die Überführung des hexacyclischen in das entsprechende pentacyclische Keton, erreicht.

Digitized by Google

Es wurde nun noch ein Versuch angesetzt, um ein *Zwischenprodukt* $C_7H_{10}O_2$ zu isolieren, dessen Entstehen nach den analogen Versuchen mit dem 1,2-Methylcyclohexanon zu erwarten war.

Zu diesem Zweck wurde sowohl das alkalische als das angesäuerte Reaktionsprodukt zwischen zweifach gebromtem 1,3-Methylcyclohexanon und Alkali mit Wasserdampf behandelt. Dabei gelang es, aus dem Destillat ein in Wasser lösliches Öl durch Ausschütteln mit Äther zu isolieren, das mit Ferrichlorid die charakteristische blauschwarze Färbung lieferte und mit Semicarbazidlösung sofort reagierte. Das sich abscheidende Produkt war aber kein normales Semicarbazon, sondern ähnelte dem auf entsprechende Weise aus Cyclohexanon erhaltenen Körper. Die Hauptmenge der erhaltenen, nur schwach gelblich gefärbten Substanz erwies sich in kochendem Alkohol als ganz unlöslich. Ein kleiner Teil ging in Lösung und schied sich beim Erkalten in Nädelchen ab, die bei der Analyse Werte lieferten, die nicht auf ein normales Semicarbazon eines Oxyketons oder eines Diketons der Formel $C_7H_{10}O_2$, sondern eher auf ein Additionsprodukt dieser Substanz zu Semicarbazid stimmten.

0,1722 g gaben 0,3013 CO_2 und 0,1218 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{13}O_2N_3$	$C_9H_{16}N_6O_2$	$C_8H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	52,42	45,00	47,73	47,72
H	7,15	6,67	7,52	7,91

Die eben beschriebenen Umformungen wurden in analoger Weise mit *inaktivem 1,3-Methylcyclohexanon* vorgenommen und führten zu entsprechenden Resultaten.

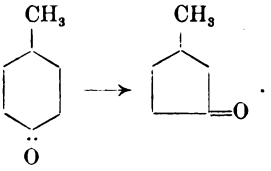
Die durch Umsetzung des nur in flüssiger Form erhaltenen inaktiven Dibrommethyl-(1)-cyclohexanons-3 mit Kali erhaltene Säure zeigte auch keine Krystallisationsneigung.[1]) Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd

[1]) Die mangelhafte Krystallisationsfähigkeit der aus dem 1,3-Methylcyclohexanon gewonnenen Verbindungen ist wohl auf den Umstand zurückzuführen, daß keine ganz einheitlichen Substanzen vorliegen, da die Reaktionen wie eingangs erörtert, nach verschiedenen Richtungen verlaufen können.

Digitized by Google

und Schwefelsäure ließ sie sich aber zu *inaktivem Methyl-(1)-cyclopentanon-3* abbauen, dessen Entstehung durch Überführung in die *Dibenzylidenverbindung* vom Schmelzp. 155 bis 156° sichergestellt wurde. (Mischprobe mit der Dibenzylidenverbindung aus einem Präparat von inaktivem 1,3-Methylcyclopentanon, das aus Methyladipinsäure gewonnen war.)

4. Überführung von Methyl-(1)-cyclohexanon-4 in Methyl-(1)-cyclopentanon-3,



Durch sein Semicarbazon gereinigtes 1,4-Methylcyclohexanon (10 g) wird in Eisessig (40 g) gelöst und mit 9,7 ccm Brom versetzt. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich ein wesentlich aus Dibromid bestehendes schweres Öl aus, das nach dem Waschen mit schwefeliger Säure und Sodalösung sofort mit 20 g Kali, gelöst in 1200 ccm Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt wurde. Das Bromid löst sich außerordentlich schnell auf, so daß die Operation nach 2—3 Stunden als beendet gelten kann. Die Lösung wird von einer geringen Menge rötlich gefärbten Harzes abfiltriert und ausgeäthert. In den Äther geht ein nach Entfernung des Lösungsmittels leicht erstarrendes krystallinisches Produkt, das sich als ein *Gemenge* erwies, aus dem durch mehrfache Krystallisation eine in dem Alkohol sehr schwer lösliche, in durchsichtigen Prismen vom Schmelzp. 201—203° krystallisierende Substanz isoliert werden konnte. In den Mutterlaugen befindet sich eine in Alkohol erheblich leichter und selbst in viel kochendem Wasser lösliche Verbindung, die in Nadeln krystallisiert und niedriger schmilzt (beobachtet 149—157° bei noch nicht ganz einheitlicher Substanz).

Digitized by Google

Die Untersuchung dieser neutralen Verbindungen steht noch aus. Sie haben einen ganz anderen Charakter als die in anderen Fällen aus den Ketondibromiden bei der Umsetzung mit Kali erhaltenen flüchtigen, mit Ferrichlorid sich färbenden Produkte $C_nH_{2n-4}O_2$. Eine derartige Verbindung wie aus dem 1,2- und 1,3-Methylcyclohexanon ist aus dem Paramethylketon bisher nicht erhalten worden. Die Untersuchung kann aber noch nicht als abgeschlossen gelten. Bemerkenswert sind immerhin schon die ganz abweichenden Erscheinungen, die bei den Umsetzungen der Bromide aus *Ortho-* und *Para*methylcyclohexanon beobachtet wurden.

Säure $C_7H_{12}O_3$.

In der alkalischen Flüssigkeit, wie sie durch bloßes Schütteln des Bromids aus 1,4-Methylcyclohexanon mit Kali bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, ließ sich das Vorhandensein einer krystallisierenden Säure nicht nachweisen. Wird die alkalische Flüssigkeit aber etwas eingekocht[1]), dann angesäuert und ausgeäthert, so geht in den Äther eine nach dem Verdunsten des Äthers langsam erstarrende, mit öligen Bestandteilen durchsetzte Säure. Man kann diese in verschiedener Weise reinigen. Wenn man die nicht krystallisierenden Anteile durch porösen Ton möglichst aufsaugen läßt, läßt sich der Rückstand aus Äther-Ligroin und schließlich aus Wasser umkrystallisieren. Zum Entfernen gefärbter, nicht krystallisierender Anteile hat sich auch folgendes Verfahren bewährt. Man löst die rohe, durch Verdunsten des Äthers gewonnene Säure in wenig Wasser und schüttelt die Lösung mit Ligroin durch. Dabei gehen die Verunreinigungen teils in das Ligroin, teils scheiden sie sich als Öltropfen zwischen dem Ligrion und der wäßrigen Lösung aus, die nun durch Filtration davon leicht befreit

[1]) Es bleibt nun noch zu versuchen, ob man nicht zu besseren Resultaten kommt, wenn die alkalische Flüssigkeit auf 130—140° im Autoklaven erhitzt wird.

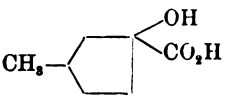
Digitized by Google

werden kann. Die auf diese Weise gereinigte Säure krystallisiert nach dem Einengen der nur wenig gefärbten wäßrigen Lösung schnell aus und kann durch Abpressen und schließliche Destillation im Vakuum (s. unten) vollkommen farblos erhalten werden. Jedoch erwies es sich als schwierig, selbst sehr gut aussehende Präparate auf glatten Schmelzpunkt zu bringen, der bei verschiedenen Fraktionen von 63—65° bis 94—95, 98—99° und einmal sogar 99—100,5° gefunden wurde. Die Analysen niedriger schmelzender Anteile ergaben einen um 0,7—0,8 Proz. zu geringen Kohlenstoffgehalt. Ein bei 98—99° schmelzendes Präparat gab folgende Zahlen:

0,1185 g gaben 0,2534 CO_2 und 0,0943 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{12}O_3$	Gef.
C	58,29	58,32
H	8,39	8,90

Daß die Säure als *Methyl-(1)-α-oxycyclopentancarbonsäure-3*



aufzufassen ist, darauf deutet ihr Verhalten bei der Oxydation (s. unten). Diese Säure ist in stereoisomeren und in optisch verschiedenen Modifikationen existenzfähig. Es war daher wünschenswert, die aus i-Methyl-(1)-cyclopentanon-3 durch das Cyanhydrat hindurch synthetisch erhältliche Säure kennen zu lernen. Ein von Fräul. Dr. Joh. Wolff auf diesem Wege dargestelltes Präparat ähnelte äußerlich zwar vollkommen der oben beschriebenen, aus dem 1,4-Methylcyclohexanon erhaltenen Säure, war aber auch nicht gut auf einen konstanten Schmelzpunkt zu bringen und letzterer stieg, auch bei wiederholter Reinigung der Säure, nicht über 89°. Hier liegen also noch Unstimmigkeiten vor, die einstweilen mit der Annahme des Bestehens stereoisomerer Formen zwar erklärt werden können, deren Ursache aber doch erst

Digitized by Google

eine erneute eingehendere experimentelle Untersuchung festzustellen haben wird.

Was das Verhalten der als α-Oxysäure angesprochenen Verbindung betrifft, so verdient folgendes hervorgehoben zu werden. Die reine Säure ist im Vakuum ganz ohne Zersetzung destillierbar, enthält sie aber größere Mengen Verunreinigungen, so können diese eine Zersetzung begünstigen und Wasserabspaltung aus dem Molekül katalytisch auslösen. Als versucht wurde, dunkelgefärbte Rohsäure, die aus dem Bromid erhalten und krystallinisch erstarrt war, statt nach einem der oben angegebenen Verfahren direkt durch Vakuumdestillation farblos zu erhalten, wurde die unliebsame Erfahrung gemacht, daß das Destillat nicht mehr erstarrte und in der Hauptsache nur eine *ungesättigte* Säure enthielt, die einen sehr durchdringenden und widerwärtigen Fettsäuregeruch besaß und durch Destillation mit Wasserdampf von der dabei nur wenig flüchtigen Oxysäure abgetrennt werden konnte.

Analyse des *Silbersalzes*:

0,1697 g gaben 0,0781 Ag.

	Ber. für $C_7H_9O_3Ag$	Gef.
Ag	46,31	46,02

Man scheint also aus den gesättigten pentacyclischen Oxysäuren unter bestimmten Bedingungen ziemlich leicht zu den ungesättigten Säuren desselben Ringsystems gelangen zu können[1]), falls man sich der Vakuumdestillation bei Gegenwart von Katalysatoren bedient.

i-1,3-Methylcyclopentanon aus der Säure $C_7H_{12}O_3$.

Farblose Anteile der um 90° schmelzenden Oxysäure aus 1,4-Methylcyclohexanon wurden in Wasser gelöst und durch Destillation über Bleisuperoxyd unter Zusatz von Schwefelsäure zerlegt. Unter starkem Aufschäumen ging ein Keton von charakteristischem Cyclopentanongeruch über. Aus dem Destillat wurde es teils in Form des *Semi-*

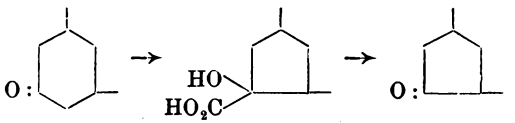
[1]) Siehe dazu K. von Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1394 (1915).

Digitized by Google

carbazons abgeschieden, das bei 185—186° schmolz, teils, nach Zusatz von etwas Benzaldehyd, Alkohol und Natronlauge, als *Dibenzyliden*verbindung vom Schmelzp. 156 bis 157°. Die Mischung dieser Substanzen mit entsprechenden, aus inaktivem 1,3-Methylcyclopentanon dargestellten Präparaten bewirkte keine Schmelzpunktsveränderung.

Damit ist die Überführbarkeit von 1,4-Methylcyclohexanon in 1,3-Methylcyclopentanon sichergestellt, und es bedarf nur noch einer näheren Untersuchung der Zwischenphasen der Reaktion, sowie der beobachteten Nebenprodukte.

5. Überführung von Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-5 in Dimethyl-(1,3)-cyclopentanon-4.



Das Ausgangsmaterial, das Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-5, wurde durch Reduktion des nach Knoevenagels Vorschrift bereiteten Dimethylcyclohexenons durch Wasserstoff mit Chlorpalladium als Katalysator gewonnen.[1]) Das völlig gesättigte Keton (13 g) wurde in Eisessig (52 g) gelöst und mit 11 ccm Brom unter Kühlung versetzt. Beim Eingießeu des mit schwefeliger Säure entfärbten Reaktionsprodukts in Eiswasser scheidet sich sofort ein festes Produkt aus, das aber nicht einheitlich ist, sondern aus *zwei isomeren Dibromiden* besteht, von denen das eine (α) hoch schmilzt und von kaltem Alkali kaum angegriffen wird, während das niedriger schmelzende (β) beim Schütteln mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Lösung geht. Man kann die α-Modifikation daher auf diesem Wege von der β-Verbindung leicht befreien, während die β-Form durch fraktionierte Krystallisation herausgearbeitet werden muß. Das *α-Dibromid* ist in Alkohol

[1]) Diese Annalen **397**, 199 (1913).

Digitized by Google

sehr schwer löslich und krystallisiert daraus in Nadeln, die bei 163—164° (bei sehr schnellem Erhitzen etwas höher) unter Zersetzung schmelzen.

0,2114 g gaben 0,2798 AgBr.

	Ber. für $C_8H_{12}OBr_2$	Gef.
Br	56,29	56,32

Das in viel größerer Menge entstehende *β-Dibromid* krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 60 bis 61°.

0,1825 g gaben 0,2442 AgBr.

	Ber. für $C_8H_{12}OBr_2$	Gef.
Br	56,29	56,94

Ob die beiden Bromide chemisch oder bloß physikalisch isomer sind, ist noch nicht näher untersucht. Für den vorliegenden Zweck kam nur die leicht mit Kali in Reaktion tretende Modifikation in Betracht, die nach dem erst Gesagten gar nicht rein isoliert zu werden braucht, vielmehr kann man das erhaltene Rohbromid, direkt nach der Ausfällung und dem Auswaschen, auch wenn es noch nicht zum Erstarren gekommen ist, sofort mit Kali schütteln. Hat man mit den obigen Mengenverhältnissen gearbeitet, so wird das Rohprodukt mit 25 g Kali, gelöst in 1200 ccm Wasser, etwa 4 Stunden durchgeschüttelt. Dann wird von dem nicht in Reaktion gegangenen *α*-Bromid abfiltriert und durch die angesäuerte Flüssigkeit ein Dampfstrom geleitet, der ein schnell erstarrendes Produkt mitführt.

Verbindung $C_8H_{12}O_2$.

Die in das Destillat übergehende Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Methylalkohol bei 71—72°.

0,2315 g gaben 0,5813 CO_2 und 0,1780 H_2O.

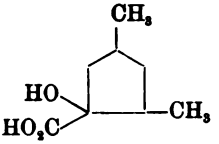
	Ber. für $C_8H_{12}O_2$	Gef.
C	68,52	68,48
H	8,63	8,60

Die Substanz ist ziemlich löslich in Wasser und muß dem wäßrigen Destillat mit Äther entzogen werden. Die

Digitized by Google

wäßrige Lösung wirkt stark reduzierend und färbt sich mit Ferrichlorid violettschwarz. Mit essigsaurem Semicarbazid versetzt, scheidet sie kein Semicarbazon aus. Die feste Substanz ist in Alkali leicht löslich. Mit heißem Alkali entsteht daraus die Säure $C_8H_{14}O_3$.

Dimethyl-(1,3)-α-oxycyclopentancarbonsäure-4,



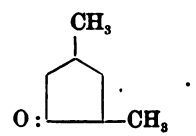
Die Säure entsteht als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Verbindung $C_8H_{12}O_2$ aus dem Dibromid $C_8H_{12}OBr_2$ neben nicht erstarrenden Säureanteilen. In reinerem Zustand und glatter bildet sie sich, wenn man die bei 70—71° schmelzende Verbindung $C_8H_{12}O_2$ (10 g) mit Kali (50 ccm 1 : 2) 2—3 Stunden auf 140° erwärmt.

Die Isolierung der so gewinnbaren Säure erfolgt ganz entsprechend, wie es für die analogen Verbindungen mehrfach angegeben worden ist. Man kann sie durch Vakuumdestillation ganz rein erhalten, oder auch so, daß man die rohe, noch etwas gefärbte und harzige Anteile einschließende Substanz unter Zusatz von Tierkohle mit Wasser auskocht und die aus der wäßrigen Lösung krystallisierende Säure schließlich noch aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Sie bildet farblose, nach vorhergehendem Erweichen bei 92—93° schmelzende Krystalle.

0,1559 g gaben 0,3475 CO_2 und 0,1301 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O_3$	Gef.
C	60,72	60,79
H	8,93	9,35

1,3-Dimethylcyclopentanon-4,



Digitized by Google

Wenn man die eben beschriebene Säure, die man für den Zweck auch in rohem Zustand verwenden kann, mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, so entsteht ein Keton, das, in üblicher Weise gereinigt, ebenso wie reines Cyclopentanon und Monomethylcyclopentanon riecht. Siedep. 152—154°. Ferner wurde gefunden:

$d_{17} = 0{,}8950$, $n_D = 1{,}4330$ bei 17°.

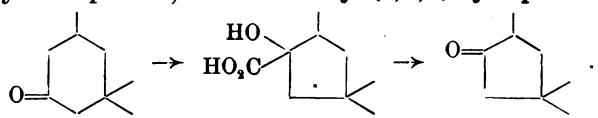
	Ber. für $C_7H_{12}O$	Gef.
M	32,51	32,52

Das *Semicarbazon* des Ketons ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und krystallisiert nicht gut. Der Schmelzpunkt wurde bei 165—166° gefunden.

0,1504 g gaben 0,3134 CO_2 und 0,1236 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{15}ON_3$	Gef.
C	56,76	56,83
H	8,94	9,19

6. Überführung von Trimethyl-(1,3,3)-cyclohexanon-5 (Dihydroisophoron) in Trimethyl-(1,3,3)-cyclopentanon-5,



Dibromid $C_9H_{14}Br_2O$ *aus Dihydroisophoron.*

Ein Präparat von *Isophoron*, das ich der Güte des Herrn Professor Dr. Roser verdanke, wurde mit Palladiumwasserstoff zu dem bei 198—199° siedenden *Trimethyl-(1,3,3)-cyclohexanon-5* reduziert. Die Verbindung ist schon früher von Knoevenagel[1]) nach der bekannten, etwas umständlichen älteren Methode aus Isophoron gewonnen.

Beim Bromieren unter den mehrfach angegebenen Bedingungen liefert das reine gesättigte Keton $C_9H_{16}O$ sofort ein festes Dibromid. 75 g Keton geben 150 g Bromid, das beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in schönen Krystallen vom Schmelzp. 90° erhalten wurde.

0,1722 g gaben 0,2184 AgBr.

	Ber. für $C_9H_{14}OBr_2$	Gef.
Br	53,65	53,97

[1]) Diese Annalen **297**, 198 (1897).

Digitized by Google

Verbindung $C_9H_{14}O_2$.

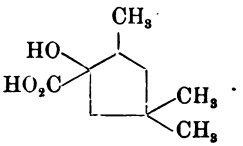
Das Dibromid geht beim Schütteln mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (75 g Bromid, 50 g Kali, 2000 ccm Wasser) in 5—6 Stunden in Lösung. Aus der filtrierten angesäuerten Lösung treibt Wasserdampf die sehr flüchtige, leicht erstarrende Verbindung $C_9H_{14}O_2$ schnell über. Sie wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 89—90°

0,1584 g gaben 0,4056 CO_2 und 0,1320 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_2$	Gef.
C	70,08	69,84
H	9,16	9,32

Wäßrige Lösungen der Verbindung wirken stark reduzierend, werden durch Ferrichlorid tief gefärbt, setzen, mit essigsaurem Semicarbazid versetzt, aber keine feste Verbindung ab.

Trimethyl-(1,3,3)-α-oxycyclopentancarbonsäure-5,



Diese Säure entsteht gleichzeitig mit der Verbindung $C_9H_{14}O_2$ beim Schütteln des bei 90° schmelzenden Dibromids bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° mit Kali und kann aus der angesäuerten, mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden. Die Oxysäure ist in diesem Fall aber von flüssigen, die Krystallisation hindernden Anteilen begleitet, erstarrt nur langsam und unvollkommen und ist daher unbequem zu reinigen. Die Natur der nicht erstarrenden, in Wasser schwerer löslichen Säureanteile bleibt noch aufzuklären. Viel besser gelangt man zu der krystallisierenden Oxysäure, wenn man die bei 89—90° schmelzende Verbindung $C_9H_{14}O_2$ (15 g) im Autoklaven 2—3 Stunden mit Kali (75 ccm 1:2) auf etwa 140° erhitzt.

Digitized by Google

Es wird dann etwa nicht angegriffene Substanz (meist ist sie vollständig verbraucht) durch Einleiten von Wasserdampf entfernt, der Rückstand angesäuert und ausgeäthert. Nach der Entfernung des Äthers erstarrt die Säure schnell und ist durch Krystallisation aus kochendem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle, leicht zu reinigen.

Sie bildet der Borsäure ähnliche Blättchen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 88—89° schmelzen.

0,1468 g gaben 0,3380 CO_2 und 0,1234 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_3$	Gef.
C	62,75	62,79
H	9,37	9,40

Sehr charakteristisch für die Säure ist ihre Fähigkeit, ein fast unlösliches *Ferrisalz* zu geben, das zum Nachweis auch sehr kleiner Mengen der Säure in wäßriger Lösung dienen kann. Die Entstehung des Salzes wurde zuerst beobachtet, als das Dampfdestillat des angesäuerten Umsetzungsprodukts von $C_9H_{14}O_2$ mit Kali, zur Prüfung auf das Vorhandensein unveränderter Substanz, mit Ferrichlorid versetzt wurde. Die charakteristische Dunkelfärbung blieb aus, was Abwesenheit von $C_9H_{14}O_2$ anzeigte. Statt dessen bildete sich eine helle schaumige Ausscheidung, die sich eben als *Ferrisalz* erwies. Die Oxysäure ist also mit Wasserdampf etwas flüchtig.

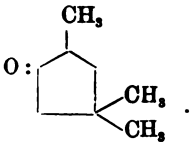
Es zeigte sich nun, daß man die Säure aus wäßriger Lösung fast quantitativ mittelst Ferrichlorid ausfällen kann. Das Ferrisalz ist nach dem Abfiltrieren und Trocknen gelblich gefärbt. Es löst sich mit braunroter Farbe in Ammoniak. Aus der Lösung fällt beim Erwärmen Ferrihydroxyd aus, und dem angesäuerten Filtrat läßt sich die Säure mit Äther entziehen, die nach Verdunsten des Lösungsmittels sofort in farblosen Krystallen erhalten wird.

Es ist anzunehmen, daß ähnlich gebaute α-Oxysäuren eine entsprechende Neigung zur Bildung schwer löslicher Ferrisalze zeigen werden. Der Gegenstand ist aber vor-

Digitized by Google

läufig noch nicht verfolgt. Die Konstitution der Säure ergibt sich aus der Konstitution des durch Oxydation daraus sich bildenden Ketons, über das die folgenden Versuche Auskunft geben.

Trimethyl-(1,3,3)-cyclopentanon-5



Wird eine wäßrige Lösung der oben beschriebenen Oxysäure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure versetzt und dann ein Dampfstrom durch die Masse geleitet, so erfolgt Aufschäumen (Kohlendioxydentwicklung) und ein Keton geht über, das teils in Öltropfen sich im Destillat abscheidet, teils im Wasser gelöst bleibt. Man nimmt mit Äther auf, schüttelt zur Entfernung übergegangener Säure die Lösung mit Alkali durch, trocknet mit Pottasche und rektifiziert.

Man erhält das Keton als eine zwischen 159,5—161° siedende Flüssigkeit.

$d_{18} = 0{,}8785$, $n_D = 1{,}4330$.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
M	37,01	37,31

Abweichend von den niederen homologen Cyclopentanonen besitzt dies Keton einen reinen, durchdringenden Pfefferminzgeruch.

Das *Oxim* wurde bisher nur flüssig erhalten. Dagegen erstarrt das *Semicarbazon* leicht, krystallisiert sehr gut aus Alkohol und schmilzt bei 171—173,5°.

0,1285 g gaben 0,2768 CO_2 und 0,1118 H_2O

	Ber. für $C_9H_{17}ON_3$	Gef.
C	58,96	58,75
H	9,36	9,72

Beim Schütteln mit einer mit Schwefelsäure versetzten Chromsäurelösung wurde das Trimethylcyclopentanon in der Kälte kaum angegriffen. Beim Erwärmen

Digitized by Google

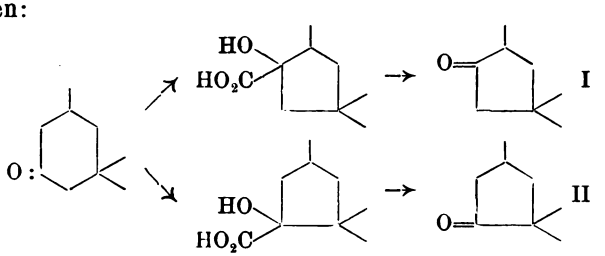
im Wasserbad, unter Umschütteln, tritt langsam Oxydation ein, und es entsteht eine *Ketosäure*, die, in üblicher Weise isoliert, in Form eines dicken Öls erhalten wurde, das, in wenig Alkohol gelöst und mit essigsaurer Semicarbazidlösung versetzt, eine *Semicarbazonsäure* lieferte. Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich und lieferte, aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, Krystalle, die bei 168—169° unter Zersetzung schmolzen, nachdem zuvor Sinterung eingetreten war.

0,1634 g gaben 0,3014 CO_2 und 0,1215 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{17}O_3N_3$	Gef.
C	50,20	50,30
H	7,97	8,31

Es liegt also eine *Säure* $C_8H_{14}O_3$ vor.

Die Abwandlung von Trimethyl-(1,3,3)-cyclohexanon-5 zu Trimethylcyclopentanon könnte in 2 Richtungen verlaufen:



Nur aus dem Trimethylcyclopentanon-5 (I) kann aber bei der Oxydation eine Ketosäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt entstehen. Da das zutrifft, ist die Konstitution der α-Oxycarbonsäure und des daraus gewonnenen Ketons eindeutig bestimmt.

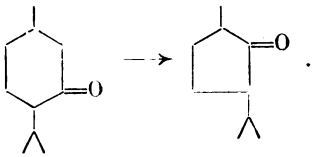
Dazu kommt, daß die Formel II eines Trimethyl-(1,3,3)-cyclopentanons-4 voraussichtlich einem Keton zukommt, das neulich von F. Riesener und mir[1]) durch Umformungen aus *Trimethyläthylen* bereitet ist und das ganz andere Eigenschaften besitzt. Für dies Trimethylcyclopentanon wurde nämlich gefunden: Siedep. 164—167°, $d_{19} = 0{,}8829$, $n_D = 1{,}4336$. *Semicarbazon* Schmelzp. 209°,

[1]) Diese Annalen **408**, 207 (1914).

Digitized by Google

Oxim Schmelzp. 105°. Die Verbindungen sind also unzweifelhaft voneinander verschieden. Was die Siedepunkte betrifft, so ist allerdings eine Wiederholung der Bestimmung für die letztere, bisher nur in kleiner Menge erhaltene Substanz erforderlich, denn nach den von mir ermittelten Gesetzmäßigkeiten[1]) ist unbedingt zu erwarten, daß die Verbindung II etwas niedriger siedet als I, während das Umgekehrte gefunden ist. Es muß also wohl eine Ungenauigkeit in der Beobachtung vorliegen, oder — wahrscheinlicher — es hat das Trimethylcyclopentanon aus Amylen noch etwas ungesättigte Anteile enthalten, was auch auf Grund der a. a. O. angeführten Analysen nicht als ausgeschlossen gelten kann, ebenso spricht dafür die etwas hoch gefundene Dichte.

7. Überführung von Menthon in Dihydrocampherphoron [Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-(2)],



(Mitbearbeitet von Fräulein Dr. *Mathilde Gerhardt.*)

Darstellung von 2,4-Dibrommenthon-3, Schmelzp. 79—80°.

Menthondibromid ist bereits von Beckmann, Mehrländer und Eickelberg[2]) durch Bromieren von Menthon in Chloroformlösung dargestellt worden. Viel bequemer und schneller kommt man zur Beschaffung größerer Mengen des reinen Präparats, wenn man die Bromierung des Menthons in Eisessiglösung vornimmt. Anfangs wurde folgendermaßen verfahren.

Zu Menthon, gelöst im fünffachen Volum Eisessig, wurden 4 Atome Brom unter Kühlung so langsam zu-

[1]) Diese Annalen **397**, 183 (1913).

[2]) Diese Annalen **289**, 376 (1895); Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 418 (1896).

Digitized by Google

gesetzt, daß keine starke Erwärmung eintrat, und einige Zeit stehen gelassen. Um etwa überschüssig vorhandenes Brom zu entfernen, wurde dann die Flüssigkeit mit etwas schwefeliger Säure versetzt. Es krystallisierte dann, namentlich schnell beim Animpfen, das Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$, in farblosen Krystallen aus, von denen man die dunkel gefärbte Lauge ablaufen läßt. Aus dieser gewinnt man durch Eingießen in Eiswasser noch weitere Anteile unreineren Dibromids, das man durch Krystallisation aus Alkohol leicht reinigen kann.

Später wurde gefunden, daß sich die Ausbeute an Dibromid noch erheblich verbessern läßt, wenn man beim Bromieren das Brom nicht langsam in die Menthonlösung einträufeln läßt, sondern die gesamte nötige Brommenge *schnell* hinzufügt, aber durch Kühlung zu starke Erwärmung der Masse verhütet, sie auch nicht längere Zeit sich selbst überläßt, sondern die Ausscheidung des entstandenen Dibromids ohne Verzug bewerkstelligt. Man erhält das Dibromid dann in einer Ausbeute von etwa 75 Proz. und für weitere Verwendung genügt es, das direkt auskrystallisierte schneeweiße Produkt abzusaugen, mit etwas Eisessig und Alkohol nachzuwaschen und zu trocknen. Zwecks absoluter Reinigung krystallisiert man die Verbindung aus 2 Volumen warmem absoluten Alkohol um. Der Schmelzpunkt liegt, wie Beckmann angibt, bei 79—80°.

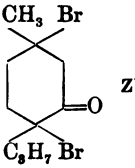
Die optische Aktivität des Bromids wurde von Beckmann in 3 prozentiger Tetrachlorkohlenstofflösung bestimmt und $[\alpha]_D = +199{,}4^0$ gefunden. Eine von mir in konzentrierter ätherischer Lösung ausgeführte Bestimmung ergab etwas niedrigere Werte.

S = 1,0690, L (Äther) = 6,1044, d_{19} = 0,7850, p = 14,9 Proz. t = 29°, l = 1, $\alpha = +18^0 40'$ $[\alpha]_D = +159{,}6$.

Beckmann hat das Dibromid durch Erwärmen mit Chinolin in Thymol übergeführt. Dieser Übergang vollzieht sich auch ohne Anwendung eines Halogenwasserstoff abspaltenden Mittels, wenn man das Dibromid für

Digitized by Google

sich einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Unter Aufschäumen und violetter Färbung des Produkts entweicht lebhaft Bromwasserstoff, und aus dem Rückstand kann man durch Behandlung mit Wasserdampf das Phenol übertreiben, das nach mehrfacher Reinigung über die Natriumverbindung zum Erstarren gebracht werden kann und durch Krystallisation aus Ligroin in schönen, bei 50 bis 51,5° schmelzenden Krystallen erhalten wurde.

Auf Grund der leichten Überführbarkeit des Menthondibromids in Tymol schreibt Beckmann der Verbindung die Formel des 1,4-Dibrommenthons  zu.[1])

Diese Argumentation kann man aber nicht mehr als stichhaltig betrachten, seitdem man weiß, daß auch gebromte Menthone mit sicher anderer Stellung der Bromatome [z. B. 1,2-Dibrommenthon (aus Δ^1-Menthenon gewonnen) und 4,5-Dibrommenthon (aus Δ^4-Menthenon)] gleichfalls in Thymol überführbar sind.

Die Stellung 4 für eines der Bromatome ist von Beckmann allerdings richtig angenommen. Das kann deshalb als erwiesen gelten, weil — nachgewiesenermaßen — bei der Einwirkung von nur *einem* Molekül Brom auf Menthon ein *Mono*bromid mit der Stellung des Broms in 4 entsteht und bei der weiteren Einwirkung von Brom auf dies Monobromid das in Rede stehende bei 80° schmelzende Dibromid sich bildet.

Was das Monobrommenthon anbelangt, so haben Kötz und Steinhorst[2]) bereits gefunden, daß, wenn man nach der von Bouveault empfohlenen Methode Menthon bei Gegenwart von Calciumcarbonat und Wasser bromiert (oder chloriert), das Halogen in Stellung 4 tritt, denn das auf diesem Wege erhaltene *Monobromid* lieferte

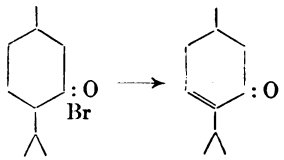
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 420 (1896).

[2]) Diese Annalen **379**, 22 (1910).

Digitized by Google

bei der Halogenwasserstoffabspaltung Δ^4-Menthenon. Da man jedoch von anderen Fällen her weiß, daß die Anwesenheit freier Bromwasserstoffsäure die Stelle des Bromeintritts in ein Molekül beeinflussen kann und bei dem Bromieren in Eisessiglösung eine sehr bedeutende Menge freier Bromwasserstoffsäure in Lösung bleibt, so war es nötig, zu untersuchen, ob bei dem von mir eingeschlagenen, viel bequemeren und schnelleren Bromierungsverfahren dasselbe Monobromid (mit Br in Stellung 4) gebildet wird.

Der Versuch hat diese Frage in bejahendem Sinne beantwortet. Auch das Monobromid, das in Eisessiglösung aus Menthon zu erhalten ist, liefert bei der Bromwasserstoffabspaltung Δ^4-Menthenon[1]), eine Reaktion, die nur im Sinne des Vorganges



zu deuten ist. Da dies in Δ^4-Menthenon überführbare Monobrommenthon nun eben bei weiterem Bromieren das Dibromid vom Schmelzp. 82° gibt, so ist die Stellung des einen Bromatoms sicher. Da weiter durch zahlreiche Versuche festgestellt ist, daß in einem Keton die dem Carbonyl benachbarten Wasserstoffatome der Halogenisierung bei weitem am zugänglichsten sind[2]), so kommt für den Eintritt eines zweiten Bromatoms in das Monobromid nur Stellung 2 in Betracht[3]):

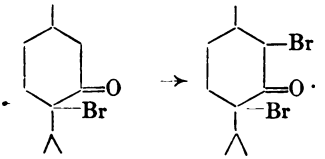
---

[1]) Gelegentlich der Besprechung anderer Versuche ist darauf näher eingegangen. S. Abhandlung CXXIII.

[2]) Auf die Gründe dafür, die auf Bromaddition nach vorangegangener Enolisierung zurückzuführen sind, braucht hier nicht eingegangen zu werden.

[3]) Wie mir erst nach Fertigstellung der Abhandlung bekannt wurde, hat Cusmano (Zentralbl. **1914**, 976) die Konstitution des bei 80° schmelzenden Beckmannschen Bibrommenthons gleichfalls

Digitized by Google



Von einem in 1,4 substituierten Dibrommenthon würde man das nun zu besprechende Verhalten des Bromids auch kaum erklären können (s. Einleitung).

Umsetzung des aktiven Menthondibromids (Schmelzp. 79—80°) *mit wäßrigem Kali.*

Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$.

Wird unter sogleich zu beschreibenden Bedingungen Menthondibromid mit wäßrigem Kali geschüttelt, so erhält man eine sehr charakteristische, bromfreie Verbindung, die mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig ist und auf diese Weise von anderen, gleichzeitig entstehenden Substanzen von sauerer Natur leicht getrennt werden kann. Alkali wirkt auf diese primär entstehende Substanz verändernd ein (s. u.). Daher ist die Ausbeute an der neuen Verbindung von der Konzentration der Alkalilauge einerseits und anderseits von der Dauer der Einwirkung und der Temperatur des Alkalis abhängig.

Anfangs wurde das bei 79—80° schmelzende Bromid mit etwa 4 prozentiger Kalilauge 2 Stunden bei 100° geschüttelt. Die Ausbeute an dem neuen, mit Wasserdampf flüchtigen Produkt überstieg dabei aber kaum 20 bis 25 Proz. der Theorie. Sehr viel bessere Ausbeute wurde beim Einhalten der folgenden Bedingungen erzielt. 60 g Menthondibromid wurden in der Kupferblase mit 40 g Ätzkali, gelöst in 1800—1900 ccm Wasser, nur 5 Minuten

richtig erkannt. Er ging bei dessen Darstellung von dem nach Kötz und Götz bereiteten 4-Monobrommenthon aus und bromierte dies weiter in ätherischer Lösung. Auch die gleich zu besprechende Umsetzung dieses Bromids mit Kali hat Cusmano untersucht. Die Mitteilung der folgenden Versuche ist dadurch aber nicht überflüssig geworden.

Digitized by Google

unter Erwärmen mit Dampf geschüttelt, um das Bromid zu schmelzen und im Alkali zu verteilen. Dann wurde noch 50 Minuten ohne Dampfzufuhr geschüttelt. Nach dem Erkalten des kupfernen Schüttelgefäßes (sofortiges Öffnen des noch heißen Gefäßes bedingt Verluste durch Verdampfen der sehr flüchtigen Substanz) werden die flüchtigen Produkte durch Einleiten eines Dampfstroms in die mit guter Kühlvorrichtung verbundene, nochmals angewärmte Schüttelblase entfernt. Es geht eine Masse von eigentümlichem, an Pfefferminz erinnernden Geruch über, die in der Vorlage und zum Teil schon im Kühler erstarrt. Ausbeute 45—46° der Theorie. Die krystallisierenden Anteile sind von geringen Mengen, die Erstarrung verzögernder öliger Anteile[1]) durchtränkt. Diese gehen größtenteils in das übergehende Wasser, aus dem man durch Ausäthern noch weitere Mengen der festen Substanz erhält. Nach Entfernung des Äthers erhält man ein spontan gewöhnlich nur sehr langsam erstarrendes Öl, aus dem durch Abkühlen und Animpfen aber noch erhebliche Mengen des krystallisierenden Produkts herausgearbeitet werden können.

Das feste, weiße, auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtige Hauptprodukt der Umsetzung ist ganz bromfrei und besteht aus einem *Gemenge zweier isomerer Verbindungen* von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$, deren Komponenten als α- und β-Form bezeichnet werden sollen und die sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt erheblich unterscheiden. Die *α-Verbindung* krystallisiert sofort in Nadeln heraus, wenn man ihre Lösung in der doppelten Menge heißen Methylalkohols erkalten läßt. Die *β-Verbindung* kommt langsam in durchsichtigen Prismen heraus.

α-Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 82—83°.

Die reine Verbindung ist in kaltem Methylalkohol und in Äther nicht ganz leicht löslich und kann durch

[1]) Darin befindet sich eine sehr geringe Menge *gelb* gefärbten Produkts (Orthodiketon?).

Digitized by Google

Krystallisation aus den heißen Lösungsmitteln (z. B. 2 Teilen Methylalkohol) leicht gereinigt werden.

Aus Methylalkohol erhält man sie in nadelförmigen Krystallen vom Aussehen des krystallisierten Menthols, aus einem Methylalkohol-Äthergemisch kann man sie in gut ausgebildeten, langen Prismen erhalten. Schmelzp. 82 bis 83°, Siedep. 233—234°. Die feste Verbindung riecht nur schwach, die Dämpfe stechend und dem Menthol ähnlich.

I. 0,2071 g gaben 0,5394 CO_2 und 0,1856 H_2O.
II. 0,1924 g „ 0,5010 CO_2 „ 0,1732 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	71,37	71,04	71,02
H	9,59	10,03	10,07

Die Verbindung verhält sich gegen Permanganat stark ungesättigt, nimmt aber bei der Reduktion nach Paal und Skita nur sehr langsam Wasserstoff auf. Es wurde dabei eine gesättigte, noch nicht näher untersuchte *flüssige* Substanz erhalten. Ein Versuch, die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ in feuchter ätherischer Lösung mit Natrium zu reduzieren, führte nicht zum Ziel. Optisch ist sie *inaktiv*.

In Wasser ist die α-Modifikation viel weniger löslich als die β-Modifikation. Eine auf Zusatz von etwas Alkohol hergestellte wäßrige Lösung gibt mit Ferrichlorid intensive Dunkelfärbung.

Durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Natronlauge kann die Substanz reichlich in Lösung geführt werden, durch Äther wird sie der Lösung aber großenteils wieder entzogen. Zusatz von Säure bewirkt sofortige Ausfällung. *Kalte* alkalische Lösungen zeigen auch nach wochenlangem Aufbewahren nur geringe Veränderung.

Durch Chromsäure wird die Verbindung, namentlich in essigsaurer Lösung, sehr leicht unter lebhafter Reaktion oxydiert. Dabei wurde in mangelhafter Ausbeute eine noch nicht untersuchte Säure erhalten. Das sehr interessante Verhalten der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ gegen Brom ist noch Gegenstand der Untersuchung.

Digitized by Google

β-Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 36—38°.

Diese Verbindung ist wegen ihrer großen Löslichkeit in organischen Solventien schlecht zu reinigen und von der gleichzeitig entstehenden α-Verbindung schwer vollkommen zu trennen. Gemische beider schmelzen meist schon bei Handwärme leicht und können lange flüssig bleiben. Die reine β-Modifikation schmilzt bei 36—38°, ist außerordentlich viel löslicher in Methylalkohol, in Äther und in Wasser als die α-Verbindung und krystallisiert aus Methylalkohol in dicken Prismen, sie riecht stark und verdampft auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell.

0,1928 g gaben 0,5015 CO_2 und 0,1690 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,37	70,92
H	9,59	9,81

Beim Aufbewahren erhöht die Verbindung ihren Schmelzpunkt, indem sie in die α-Verbindung übergeht. In Natronlauge löst sie sich leicht. Beim Aufbewahren konzentrierter Lösungen krystallisiert nach längerer Zeit die α-Verbindung aus. Wenn man daher nicht zum Erstarren kommende Gemische in Natronlauge löst, so krystallisiert nach längerem Stehen die reine, weniger lösliche α-Verbindung aus. Wäßrige Lösungen geben mit Ferrichlorid schwarzviolette Färbung.

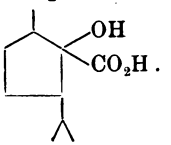
Die α-Modifikation wirkt, ebenso wie die β-Modifikation, sowohl auf Silberlösungen als auch auf Fehlingsche Lösung stark reduzierend. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung tritt bald Rotfärbung ein. Überläßt man die essigsauren Lösungen in der Kälte sich selbst, so scheidet sich nach einiger Zeit ein rotgelb gefärbter krystallisierter Körper aus, den man für ein Osazon halten könnte. Man hat es aber nur mit der Entstehung von *Acetylphenylhydrazin* zu tun, das durch kleine Mengen eines Fremdkörpers, der sich durch Waschen mit Äther entfernen läßt, rot gefärbt ist. Nach dem Umkrystalli-

Digitized by Google

sieren des Rückstands aus Essigester erhält man reines Acetylphenylhydrazin vom Schmelzp. 128—129°.

Durch Einwirkung von Brom kann man aus der β-Verbindung zu denselben Verbindungen gelangen, wie aus der α-Verbindung.

Überführung der Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ *in eine Säure* $C_{10}H_{18}O_3$ (Methylisopropyl-α-oxycyclopentancarbonsäure), Schmelzp. 100—101°,



Wie schon oben angegeben wurde, finden sich in den alkalischen Laugen, aus denen man die bei der Umsetzung von Menthondibromid mit Kali entstandenen Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ mit Dampf abdestilliert hat, *Säuren* vor. Zunächst wurde versucht, diese Laugen zwecks weiterer Verarbeitung unter Einleiten von Kohlendioxyd einzudampfen. Es wurde aber die Erfahrung gemacht, daß sich dabei schwarze teerartige Zersetzungsprodukte bilden, die eine weitere Verarbeitung ganz außerordentlich erschweren. Als zweckmäßiger erwies es sich daher, die alkalischen, viel Bromalkali enthaltenden Laugen, ohne sie einzuengen, mit Schwefelsäure (1 : 2) anzusäuern und auszuäthern. Auch dabei geht in den Äther ein stark verunreinigtes Produkt, aus dem aber durch mehrfache Reinigung durch das Ammoniaksalz und schließlich das Silbersalz eine Säure gewonnen wurde, die aus Benzol-Ligroin in weißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95° herauskam und sich als völlig identisch erwies mit der Säure, die man viel besser durch Hydrolyse mittelst Alkali direkt aus den Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten kann.

Um diese Hydrolyse zu bewerkstelligen, kann man in verschiedener Weise verfahren. Entweder man kocht die Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ in einem Kupfergefäß mit auf-

Digitized by Google

gesetztem Kühlrohr mehrere Stunden auf freier Flamme, destilliert unverbrauchte Substanz mit Dampf ab und verarbeitet den alkalischen Rückstand. Unter diesen Bedingungen bleibt die Umsetzung recht unvollständig. Oder man schließt die zu hydrolysierende Substanz mit der etwa 5 fachen Menge Kalilauge (1 : 2) im Bombenrohr ein und erhitzt 2 Stunden auf 120—130°. Der Röhreninhalt sondert sich nach dem Erkalten in zwei Schichten, deren obere das Kalisalz der Säure vorstellt.

Handelt es sich aber um Verarbeitung größerer Mengen, so benutzt man einen Autoklaven, in dem man z. B. 20 g von $C_{10}H_{16}O_2$ mit 20 g Kali und 40 ccm Wasser etwa 3 Stunden auf 130—140° erhitzt.

Wenn man dabei von reiner α-Verbindung ausgeht, hat die Gewinnung der entstandenen Säure aus den alkalischen Laugen wenig Schwierigkeit, denn die durch Schwefelsäure freigemachte Säure ist zwar braun gefärbt und enthält verschmierte Anteile, hat aber eine ziemlich große Krystallisationsneigung, so daß man die erstarrte Masse durch Abpressen auf porösen Platten von Unreinigkeiten befreien kann. Krystallisiert man dann aus Benzol-Ligroin um, so bekommt man die Säure schon recht rein, vom Schmelzp. um 95°. Beim Umkrystallisieren aus viel kochendem Wasser erhält man schließlich ein ganz weißes Präparat, das glatt bei 100—101° schmilzt.

0,2044 g gaben 0,4813 CO_2 und 0,1801 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$	Gef.
C	64,46	64,21
H	9,75	9,86

Das *Silbersalz* ist in Wasser ziemlich löslich.

0,0675 g gaben 0,0246 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3Ag$	Gef.
Ag	36,82	36,45

Die reine Säure ist im Vakuum ohne Zersetzung destillierbar, und schon annähernd reine Säure läßt sich daher auf diesem Wege fest und vollkommen farblos gewinnen. Mit Wasserdämpfen ist sie merklich, aber schwer

Digitized by Google

flüchtig. Ihrem Verhalten nach ließ sich die Säure leicht als *cyclische α-Oxysäure* charakterisieren, von deren Abbau im folgenden die Rede sein soll.

Überführung der Säure $C_{10}H_{18}O_3$ (Schmelzp. 100°) in *Dihydrocampherphoron* [Dihydropulegenon, Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-2].

Wenn man die Säure $C_{10}H_{18}O_3$, die durch Abwandlung des Menthondibromids erhalten wurde, mit irgendeinem Oxydationsmittel behandelt (Bleisuperoxyd und verd. Schwefelsäure, oder Chromsäure, oder Übermangansäure), so liefert sie unter Kohlendioxydentwicklung ein Keton. Nach verschiedenen Vorversuchen stellte sich heraus, daß angesäuerte Permanganatlösung die besten Dienste leistet, da bei Anwendung dieses die Oxydation sehr schnell und glatt verläuft, während das entstehende Keton von dem Oxydationsmittel nur langsam angegriffen wird.

Man vermischt die Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit der entsprechenden Menge Permanganatlösung, säuert die Masse an und destilliert aus einem geräumigen Kolben ohne Vorzug im Wasserdampfstrom.

Es geht unter starkem Aufschäumen (CO_2) sofort ein farbloses Keton von Menthongeruch über, das nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge[1]) und Trocknen mit Pottasche folgende Eigenschaften zeigt:

Siedep. 184—185°, $d_{19} = 0{,}890$, $n_D = 1{,}4410$, $M = 41{,}54$.

Ein aus dem Semicarbazon regeneriertes Präparat zeigte:

$d_{20} = 0{,}889$, $n_D = 1{,}4402$, $M = 41{,}51$.

0,1879 g gaben 0,5281 CO_2 und 0,1974 H_2O.

---

[1]) Die Oxysäure ist, wie schon bemerkt wurde, mit Wasserdampf etwas flüchtig. Unter dem Einfluß der Schwefelsäure löst sich in geringem Umfang aber auch eine Nebenreaktion aus, indem sich aus der Oxysäure unter Wasserabspaltung etwas *ungesättigte* Säure bildet, die mit Wasserdampf leichter übergeht und das Keton verunreinigt. In analogen Fällen findet man übrigens dasselbe, worauf bei Gewinnung der pentacyclischen Ketone zu achten ist.

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
C	77,07	76,66
H	11,51	11,75

Das Keton zeigt alle Eigenschaften des *Dihydrocampherphorons* (Dihydropulegenons)[1]), für das s. Z. die Konstanten ermittelt wurden:

Siedep. 184—185°, d = 0,8875, n_D = 1,4400, M = 41,57 (ber. = 41,61).

Die Identität ergab sich ferner durch einen Vergleich der Eigenschaften des *Semicarbazons* mit denen eines Präparats anderer Herkunft.

Diese Verbindung bildet sich (in alkoholischer Lösung) nur langsam, zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 198—199°. Der Schmelzpunkt erlitt nach dem Vermischen mit Dihydrocampherphoronsemicarbazon keine Depression.

Das *Oxim* des Ketons bildet sich leicht, bleibt aber wochenlang ölig, erstarrt dann allmählich. Schmelzpunkt nach dem Absaugen und Umkrystallisieren 71—72°.

Bei der Oxydation mit Permanganat, die durch Schütteln von 3 g Keton mit 4,5 g Kaliumpermanganat in 4prozentiger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einer Stunde sich vollzog, entstand eine *Ketosäure* (bzw. ein Gemisch von Ketosäuren), die, mit Semicarbazid umgesetzt, neben niedriger schmelzenden Anteilen eine *Semicarbazonsäure* vom Schmelzp. 163° gab. Die daraus regenerierte freie Säure setzte sich mit Hydroxylamin leicht zu der gut krystallisierenden, bei 75—76° schmelzenden *Oximsäure* um. Beide Verbindungen gaben keine Schmelzpunktsdepression mit Präparaten aus der Ketosäure, die früher aus Pulegen durch Oxydation gewonnen war[2]).

Danach ist an der Identität des Ketons mit *Dihydrocampherphoron* nicht zu zweifeln.

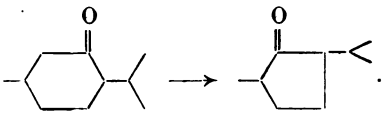
---

[1]) Diese Annalen **327**, 136, 155 (1903); **379**, 196 (1911); Wallach, Terpene und Campher, Aufl. II, S. 374, 546, 567.

[2]) Diese Annalen **327**, 138, 142 (1903).

Digitized by Google

Präparative Methode zur Überführung von Menthon in Dihydrocampherphoron.

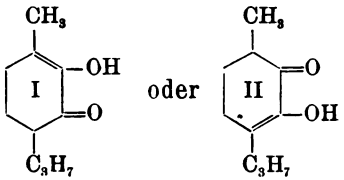


Wenn man unter Benutzung der vorstehend beschriebenen Reaktionsfolgen das Sechsringketon $C_{10}H_{18}O$ in das bisher ziemlich schlecht zugängliche und nun unschwer zu bereitende, um ein Kohlenstoffatom ärmere Fünfringketon $C_9H_{16}O$ abwandeln will, wäre es ziemlich mühsam und zeitraubend, wenn man alle Zwischenprodukte und namentlich die Säure $C_{10}H_{18}O_3$ in reinem Zustand isolieren müßte. Das ist aber unnötig. Wie sich das bei 79—80° schmelzende *Dibrommenthon* sehr schnell ganz rein in beliebigen Mengen darstellen läßt, ist oben schon angegeben und ebenso, daß man kaum mehr als 3 Stunden Zeit bedarf, um das Bromid in ein mit Wasserdampf flüchtiges Gemisch der α- und β-Modifikation der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ zu verwandeln. Das abgepreßte Gemisch wird nun sofort in einem Autoklaven 3 Stunden mit Kali auf 130—140° erhitzt (auf 20 g $C_{10}H_{16}O_2$ nimmt man 20 g festes Kali und 40 ccm Wasser). Etwa nicht umgesetztes Material wird dann mit Wasserdampf abgeblasen, der alkalische Rückstand angesäuert und ausgeäthert, der Äther wieder entfernt, die zurückbleibende rohe Säure gewogen, mit 1 Mol. NaOH oder KOH in Lösung gebracht, mit 4 prozentiger etwas *überschüssiger* Kaliumpermanganatlösung in geräumigem Kolben gemischt, alles Alkali durch Hinzufügen von Schwefelsäure (1 : 2) gebunden und durch die, infolge der Neutralisation *noch warme*, Flüssigkeit sofort Wasserdampf geleitet. Man erhält sofort fast reines Dihydrocampherphoron, das man zur Entfernung von mit übergegangener Säure mit Natronlauge schüttelt, trocknet und rektifiziert. Was die Ausbeuten betrifft, so wurden bei der Abwandlung von 20 g der reinen, bei 81—82° schmelzenden α-Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ nach diesem ab-

Digitized by Google

gekürzten Verfahren 13 g *Dihydrocampherphoron* erhalten.

Die aus Menthondibromid gewonnene *α*- und *β*-Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ kann man, worauf schon in der Einleitung hingewiesen wurde, als *ungesättigtes Ketol* betrachten:



Es ist kaum zu bezweifeln, daß die beiden Substanzen als stereoisomerere Formen *derselben* Verbindung aufzufassen sind. Dafür spricht der beobachtete Übergang der einen Modifikation in die andere und ihr gleiches Verhalten gegen Reagenzien. Wahrscheinlich enstehen beide ursprünglich in gleichem Mengenverhältnis. Da aber die *β*-Form in Berührung mit Alkali in die *α*-Form übergeht, sie außerdem flüchtiger und viel löslicher ist, von Alkali daher auch schneller zu der Säure $C_{10}H_{18}O_3$ aufgespalten werden dürfte, so ist es erklärlich, warum man bei der Umsetzung des Menthondibromids mehr von der *α*- als von der *β*-Verbindung zu erhalten pflegt.

In einer seiner Untersuchungen, die unsere Kenntnis der natürlich vorkommenden Terpenverbindungen in so überaus wertvoller Weise bereichert haben, hat Semmler[1]) gezeigt, daß der im ätherischen Öl der Buccoblätter enthaltene, von Flückiger als *Diosphenol* bezeichnete „Campher" als *ungesättigtes Ketol* von der Formel I aufgefaßt werden kann.

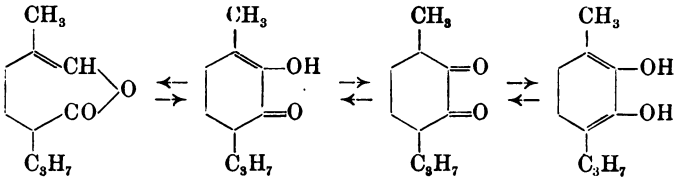
Die Angaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des *Diosphenols*, in Sonderheit auch dessen Überführbarkeit in eine „Alkoholsäure" $C_{10}H_{18}O_3$ vom Schmelzp. 94°, die mit Bleisuperoxyd Dihydrocampher-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1158 (1906).

Digitized by Google

phoron liefert, machen es unzweifelhaft, daß die α-Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ aus Dibrommenthon und Diosphenol *identische* Verbindungen sind.[1])

Die in der Einleitung bereits gestreifte Frage, ob man die krystallisierte Verbindung nicht vielleicht doch richtiger als Orthodiglykol oder als labiles ungesättigtes *Lacton* zu betrachten hat, das sich leicht zum *Ketol* oder zum *Diketon* zu isomerisieren vermag:



kann hier ganz unberücksichtigt bleiben.

Zu beachten ist, daß aus Menthon *2 isomere* Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ von analogem Verhalten sich gewinnen lassen und es wäre zu prüfen, ob in den Diosphenol enthaltenden Ölen nicht auch das Vorhandensein der zweiten stereoisomeren Form nachweisbar ist; zumal da sich zeigen ließ, daß ein Gemisch beider Formen lange flüssig bleiben kann. Da das Ziel der vorstehenden Untersuchung nach ganz anderer Richtung ging (Überführung hexacyclischer in pentacyclische Ketone), ist das nicht weiter verfolgt worden.

Es ist aber mit Erfolg versucht worden, die bei 82—83° schmelzende α-Modifikation (Buccocampher) und die bis dahin unbekannte bei 36—38° schmelzende β-Modifikation mit Hilfe chemischer Reaktionen in neue Verbindungen weiter abzuwandeln, deren Untersuchung auf die Natur der Ausgangssubstanzen weitere Rückschlüsse erlauben wird. Darüber soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Verhalten des 2,4-Dibromids aus inaktivem Menthon.

Wenn man *inaktives Menthon*, wie man es z. B. durch Reduktion des natürlich vorkommenden Δ^1-Menthenons-3

[1]) Cusmano ist zu demselben Resultat gekommen (a. a. O.).

Digitized by Google

nach dem Verfahren von Paal oder Skita leicht gewinnen kann[1]), unter denselben Bedingungen bromiert wie es vorher für die aktive Modifikation beschrieben ist, so erhält man ein *flüssiges* inaktives Dibromid, das bei der Umsetzung mit wäßrigem Kali zu denselben Produkten führt, wie sie aus dem aktiven bei 79—80° schmelzenden Dibromid gewonnen wurden. Darin liegt eine Bestätigung für die Richtigkeit der Beobachtung, daß die aus dem *aktiven* Dibromid gewonnenen Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ auch *inaktiv* sind.

Verhalten des aktiven, bei 79—80° schmelzenden Dibrommenthons gegen Natriumacetat und gegen Natriummethylat.

Wenn man das krystallisierte aktive Dibrommenthon mit trockenem *Natriumacetat* in Eisessiglösung kocht, so entsteht in reichlicher Menge *Thymol*, das in bekannter Weise isoliert werden kann.

Ganz andere Umsetzungsprodukte werden erhalten, wenn man das Dibromid mit *Natriummethylat* in Reaktion bringt.

22 g des bei 79—80° schmelzenden Dibromids wurden in der dreifachen Menge Methylalkohol gelöst, langsam eine Lösung von 5,6 g Natrium in 100—150 ccm Methylalkohol eingetragen und die Masse 3 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Es scheidet sich Bromnatrium aus. Man destilliert nun den Alkohol aus dem Wasserbad möglichst ab und leitet durch den Rückstand Wasserdampf. Es destilliert ein Öl von zedernholzartigem Geruch über, das mit Äther aufgenommen, über Chlorkalium getrocknet und destilliert wurde.

Der Siedepunkt ist nicht konstant, zeigt also an, daß ein *Gemenge* vorliegt. Eine Fraktion vom Siedep. 242 bis 244° wurde analysiert.

---

[1]) Diese Annalen **397**, 217 (1913).

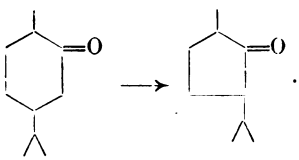
Digitized by Google

0,2395 g gaben 0,6273 CO_2 und 0,2065 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,37	71,48
H	9,59	9,65

Die Analyse stimmt also auf eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$, wie sie auch bei der Umsetzung des Bromids mit wäßrigem Kali entsteht. Auch ließ sich beobachten, daß das Öl bei längerem Stehen Krystalle absetzte, die sich mit der oben beschriebenen, bei 81—82° schmelzenden Substanz identisch erwiesen. Die Hauptmenge des Umsetzungsprodukts war von den auf anderem Wege erhaltenen Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ aber sicher ganz verschieden. Methoxyl scheint, nach der Analyse zu schließen, in das Menthonderivat nicht eingetreten zu sein, und es bedarf noch einer besonderen Untersuchung, um die Natur der Substanz aufzuklären, die vermutlich ein oxydartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten wird.

8. Überführung von Tetrahydrocarvon in Dihydrocampherphoron,



(Mitbearbeitet von *Wilhelm Jessen.*)

Darstellung des Tetrahydrocarvons.

Zur Gewinnung von Tetrahydrocarvon (Carvomenthon) kann man bekanntlich gelangen, wenn man Carvon direkt mit Palladiumwasserstoff reduziert.[1]) Dabei geht das Carvon aber immer zum Teil in Carvacrol über, was die Reaktion unvollständig macht und die Reinigung des gewünschten Produkts erschwert. Man geht daher, um reichlichere Mengen des gesättigten *aktiven* Ketons zu bereiten, weit besser von dem vorher nach dem alten Re-

[1]) Diese Annalen **381**, 64 (1911).

Digitized by Google

duktionsverfahren aus Carvon leicht gewinnbaren aktiven *Dihydrocarvon* aus, und, um das *inaktive* Präparat zu erhalten, vom *Carvenon*.

Diese beiden einfach ungesättigten Ketone lassen sich nach dem Verfahren von Paal oder Skita unter gewöhnlichem Druck sehr leicht und glatt vollständig reduzieren.

Darstellung von Dibromtetrahydrocarvon, $C_{10}H_{16}Br_2O$.

Die Bromierung erfolgte, ganz wie für die Darstellung von Dibrommenthon angegeben worden ist, in Eisessiglösung. Zu 50 g Tetrahydrocarvon, gelöst in 250 ccm Eisessig, wurden unter Umschütteln 34,5 ccm Brom geträufelt, überschüssiges Brom durch Hinzugeben von etwas schwefeliger Säure entfernt und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Die entstandenen Dibromide scheiden sich fest aus, sei es, daß man von inaktivem oder von aktivem Material ausgegangen ist, die optisch differenten Präparate unterscheiden sich aber durch die *Schmelzpunkte* und die *Löslichkeit* im Alkohol, aus dem sie gut umkrystallisiert werden können.

Aktives Dibromtetrahydrocarvon, $C_{10}H_{16}Br_2O$, wurde so krystallisiert, daß man 25 g in 75 ccm Alkohol unter schwachem Erwärmen löste und dann 5 ccm Wasser hinzufügte. Man erhält es in Nadeln, die bei 80—81° schmelzen.[1])

---

[1]) Das aktive Dibromtetrahydrocarvon ist, wie nach Fertigstellung unserer Arbeit gefunden wurde, auch von Cusmano bereitet [Zentralbl. **1914**, II, 481]. Er gibt den Schmelzpunkt zu 82° an. Cusmano hat auch die Umsetzung des aktiven Bromids mit Kali studiert und ist dabei in so fern zu demselben Ergebnis gekommen wie wir, als er dieselbe Verbindung erhielt, wie sie auch das Menthondibromid liefert. Dagegen ist übersehen, daß auch in diesem Fall ein Gemisch isomerer Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ auftritt. Ebensowenig ist die Bildung der pentacyclischen Oxysäure beobachtet, die für die vorstehende Untersuchung als das wesentlichste Resultat zu betrachten ist.

Digitized by Google

0,2295 g gaben 0,2784 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2O$	Gef.
Br	51,24	51,62

Bestimmung der Aktivität:

S = 1,0122; L (Äther) = 5,4248; d = 0,7915; t = 20°; p = 15,725 Proz.; l = 1 dm; $\alpha = -19°$; $[\alpha]_D = -152,66$.

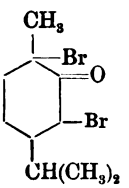
Dieses Dibromid ist also völlig verschieden von dem isomeren, das beim Bromieren von aktivem Dihydrocarvon in einer Eisessig-Bromwasserstofflösung entsteht[1]) und das in seiner aktiven Modifikation bei 69—70° schmilzt. Es ist selbstverständlich auch verschieden von dem ähnlich (bei 79—80°) schmelzenden Menthondibromid.

Inaktives Dibromtetrahydrocarvon wurde aus dem inaktiven gesättigten Keton ganz entsprechend wie das aktive Dibromid gewonnen und aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 66—67° erhalten.

0,2103 g gaben 0,2544 AgBr = 51,48 Proz. Br.

Das isomere Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$, das man durch Einwirkung von Brom auf inaktives Hydrobromdihydrocarvon erhält[2]), schmilzt bei 96—97° und verhält sich ganz anders gegen Alkali (s. Abhandlung 123).

Es handelt sich nun um die Konstitutionsfrage der durch direktes Bromieren aus Carvomenthon gewonnenen, bei 80—81° bzw. 66—67° schmelzenden neuen Dibromide. Aus dem Folgenden geht hervor, daß sie als die aktiven und inaktiven Formen des *Dibrom-(1,3)-menthanons-2*



anzusprechen sind.

Daß in dem Dibromid nicht *beide* Bromatome in der Stellung 3 stehen, wie man zwecks Erklärung seiner

[1]) Diese Annalen **279**, 389 (1894); **286**, 127 (1895).

[2]) Diese Annalen **279**, 390 (1894); **286**, 127 (1895).

Digitized by Google

Umsetzungsprodukte anfangs glaubte annehmen zu dürfen, geht aus folgendem hervor.

Kötz und Steinhorst haben schon *Monobrom*tetrahydrocarvon aus *inaktivem* Keton durch Bromieren nach der Bouveaultschen Methode (bei Gegenwart von Calciumcarbonat) bereitet[1]) und gefunden, daß man das destillierte, unter 14 mm zwischen 138—140° siedende, Dibromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff in i-Carvotanaceton überführen kann.

Es war nun zu untersuchen, ob das neue Bromierungsverfahren (in Eisessiglösung, ohne Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs) gleichfalls zu einem Monobromid mit der Stellung des Bromatoms in 1 führt und ob dies Bromid bei weiterer Bromzufuhr dann in die beschriebenen krystallisierten Dibromide überführbar ist.

Zu dem Zweck wurde sowohl *aktives* wie *inaktives* Tetrahydrocarvon in Eisessiglösung unter den oben angegebenen Bedingungen mit nur 1 Mol. Brom versetzt und das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und gewaschen. In beiden Fällen entstanden flüssige Produkte, die in der Hauptmenge aus Monobromid bestanden. Für das aktive, in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknete Präparat wurde unter 12 mm der Siedepunkt bei 130—136° gefunden.

Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff mit trockenem Natriumacetat in Eisessiglösung wurde in beiden Fällen aus den Monobromiden *Carvotanaceton* erhalten. Das in entsprechender Weise abgeschiedene Keton siedete, bei Anwendung aktiven Materials, zwischen 228 bis 236°, gab aber erst bei längerem Stehen mit Semicarbazidlösung ein Semicarbazon von noch unreiner Beschaffenheit. Zur Reinigung erwies sich die früher schon benutzte Methode[2]) als vorteilhaft, d. h. aus der mit Soda neutralisierten Masse wurden anhaftende Verunreinigungen

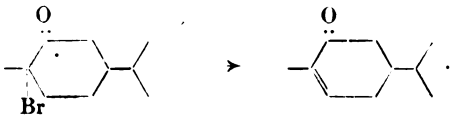
[1]) Diese Annalen **379**, 25 (1911).

[2]) Diese Annalen **346**, 223 (1906). Wallach, Terpene und Campher II, 140.

Digitized by Google

durch Destillation mit Wasserdampf abgeblasen, aus dem Rückstand das Keton durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert und abermals an Semicarbazid gebunden.

Nun erhielt man ein *Semicarbazon*, das, wenn aktives Ausgangsmaterial zugrunde lag, bei 171—173° schmolz und im Vergleich mit Material aus anderer Quelle mit Sicherheit als *Carvotanaceton*derivat identifiziert werden konnte. Nur wenn das Bromatom in die Stellung 1 eingetreten war, konnte die Entstehung dieses Ketons erwartet werden:



Monobromtetrahydrocarvon Carvotanaceton

Für den Reaktionsverlauf erwies es sich gleichgültig, ob das Monobromid vor den Umsetzungen destilliert war oder nicht.

Wurde das flüssige Monobromid in Eisessiglösung durch Hinzufügen von 1 Mol. Brom weiter bromiert, so entstand das oben beschriebene krystallisierte *Dibromid* und zwar, je nach dem angewandten Ausgangsmaterial, in aktiver oder inaktiver Modifikation. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß in diesem ein Bromatom am Kohlenstoffatom 1 steht und daß das zweite Bromatom in die Stellung 3 tritt, daß also dem Dibromid die ihm oben zugeschriebene Konstitution zukommt.

Beiläufig sei darauf hingewiesen, daß, da man jetzt so leicht zu den verschiedenen Modifikationen des Menthanons-2 (Tetrahydrocarvon, Carvomenthon) gelangen kann und die mitgeteilte Bromierungsmethode so schnell und bequem zu den entsprechenden Bromderivaten führt, nunmehr *das Tetrahydrocarvon als bequemstes Ausgangsmaterial für Gewinnung von aktivem und inaktivem Carvotanaceton zu betrachten ist.*

Digitized by Google

Monooxytetrahydrocarvon.

In Rücksicht auf die später zu beschreibenden Versuche war es wünschenswert, das Verhalten des Monobromtetrahydrocarvons gegen Kalilauge kennen zu lernen.

Es ergab sich, daß das Monobromid bei 4—5 stündigem Durchschütteln mit der $1^1/_2$ fachen theoretisch erforderlichen Menge 4 prozentiger Kalilauge das Brom vollständig abgibt, unter Bildung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen *Oxyketons.* Die Verbindung siedete unter 18 mm zwischen 118—122° und gab bei der Analyse befriedigend stimmende Werte für $C_{10}H_{18}O_2$. Analyse I ist mit Material aus aktivem, II aus inaktivem Material ausgeführt.

I. 0,1568 g gaben 0,4070 CO_2 und 0,1507 H_2O.
II. 0,1481 g „ 0,3838 CO_2 „ 0,1398 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	70,53	70,79	70,67
H	10,66	10,75	10,57

Trotzdem scheint noch kein ganz reines Material vorgelegen zu haben, denn die Bestimmung der Molekularrefraktion des aktiven Oxyketons, von dem eine größere Menge vorlag, ergab keine gut stimmenden Werte. Gefunden wurde:

$d_{20} = 0{,}9775$, $n_D = 1{,}4690$ bei 20°.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef.
M	47,74	48,43

Vermutlich enthielt das Präparat etwas ungesättigtes Keton. Beim Erwärmen mit Silbernitrat lieferte es einen Silberspiegel. Mit Semicarbazidlösung entstand erst nach langem Stehen ein Semicarbazon. Kötz und Steinhorst sind durch Kochen von inaktivem Monochlortetrahydrocarvon mit Pottaschelösung gleichfalls zu einem Oxyketon gelangt[1]), das aber nicht näher untersucht wurde.

[1]) Diese Annalen **379**, 24 (1911).

Digitized by Google

Umsetzung von Dibromtetrahydrocarvon mit Kalilauge. Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ *und Säure* $C_{10}H_{18}O_3$.

Sowohl das aktive (Schmelzp. 80—81°) als auch das inaktive (Schmelzp. 66—67°) *Dibromtetrahydrocarvon* wurden mit wäßrigem Kali unter genau denselben Bedingungen in Umsetzung gebracht, wie sie beim Menthondibromid in Anwendung kamen (s. Kapitel 7). Ganz unerwarteterweise traten als Reaktionsprodukt *dieselben* Substanzen auf, die schon aus aktivem und inaktivem *Menthon*dibromid erhalten waren, d. h. 1. ein Gemenge leicht flüchtiger Substanzen der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$, die in eine bei 81—82° und eine bei 36—37° schmelzende Modifikation zerlegt werden konnten (neben etwas ölig bleibenden Anteilen) und die, mit den aus Menthondibromid erhaltenen entsprechenden Verbindungen gemischt, keine Schmelzpunktsveränderung aufweisen, 2. eine α-Oxysäure, $C_{10}H_{18}O_3$, deren Bildung auf Hydrolyse der neutralen Produkte beruht. Auch in diesem Fall zeigte sich, daß, wenn man die Dibromide aus Tetrahydrocarvon bei niedriger Temperatur mit Alkali umsetzt, überwiegend die Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ entstehen, während bei höherer Temperatur oder bei längerer Dauer der Einwirkung des Alkalis die Bildung von Säure befördert wird.

Analyse der neutralen, bei 81—82° schmelzenden Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ aus Dibromtetrahydrocarvon:

I. 0,1530 g gaben 0,4008 CO_2 und 0,1360 H_2O.
II. 0,2118 g „ 0,5502 CO_2 „ 0,1831 H_2O.

Analyse der bei 36—37° schmelzenden Verbindung:

III. 0,1294 g gaben 0,3387 CO_2 und 0,1100 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef. I	II	III
C	71,43	71,44	70,85	71,39
H	9,52	9,94	9,67	9,52

Die durch Aufspaltung der Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ mit Kali sich bildende *α-Oxysäure* schmolz nach der Destillation im Vakuum und Krystallisation aus Benzol-

Digitized by Google

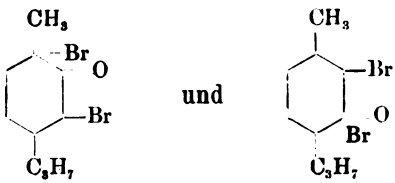
Ligroin bei 94—95°, nach darauffolgender Krystallisation aus Wasser bei 100°.

0,1620 g gaben 0,3840 CO_2 und 0,1452 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_3$	Gef.
C	64,52	64,64
H	9,68	10,02

Durch Oxydationsmittel läßt sich die Säure leicht in Dihydrocampherphoron überführen. Sie ist also völlig identisch mit der aus Menthon durch das Dibromid hindurch erhaltenen.

Wie schon oben auseinandergesetzt wurde, wäre die Identität der aus *Menthon-* und *Tetrahydrocarvon*dibromid entstandenen Produkte ohne weiteres erklärlich, wenn beide Bromatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom benachbart zum Carbonyl getreten wären, eine Annahme, die sich aber als unzulässig erwiesen hat. Wie aus den beiden Bromiden



bei der Umsetzung mit Kali *dasselbe* Produkt $C_{10}H_{16}O_2$ entstehen kann, war jedoch nicht gleich ersichtlich. Da sich nun die aus den Dibromiden der Cyclohexanone mit Alkali entstehenden leicht *flüchtigen* Produkte, auch da, wo es sich um unzweifelhaft voneinander *verschiedene* Produkte handelt, äußerlich ganz außerordentlich ähnlich sehen, ist sehr wohl berücksichtigt, daß es vielleicht ein Irrtum sein könne, wenn man die aus Menthon und Carvomenthon gewonnenen Substanzen $C_{10}H_{16}O_2$ für identisch ansah. Der mit großer Sorgfalt durchgeführte Vergleich hat aber einen Unterschied nicht auffinden lassen. Sowohl die α- wie die β-Verbindung verschiedener Herkunft zeigen dieselben Schmelzpunkte, die unverändert bleiben, wenn man das aus den isomeren Ketonen gewonnene entsprechende Material vermischt.

Digitized by Google

Wie die Identität zu erklären ist, wurde bereits in der Einleitung erörtert.

Ganz anders wie mit Kali verläuft die Umsetzung des Dibromtetrahydrocarvons mit *Natriummethylat.*

In die $1^1/_2$ fache Menge Natriummethylat wurde 1 Mol. Dibromid eingetragen. Es scheidet sich sofort Natriumbromid aus. Nun wurde noch etwa 2 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad erwärmt, vom Bromnatrium abfiltriert und durch das Filtrat Wasserdampf geleitet. Es ging ein farbloses Öl über, das mit Äther aufgenommen und im Vakuum fraktioniert wurde. Die Hauptmenge ging unter 16 mm zwischen 124—128° über.

I. 0,1137 g gaben 0,2844 CO_2 und 0,1029 H_2O,
II. 0,1818 g „ 0,4561 CO_2 „ 0,1624 H_2O,

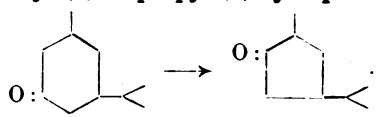
entsprechend				
	C	68,22	und	68,43
	H	9,56	„	9,99

Es liegt ein *Gemenge* vor. Beim Schütteln mit Natronlauge ging etwa die Hälfte des Präparats in Lösung. Aus der alkalischen Lösung konnte durch Destillation mit Wasserdampf eine Substanz gewonnen werden, die schon im Kühlrohr zum größten Teil erstarrte und sich mit der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ vom Schmelzp. 82° identisch erwies.

Das nicht in Alkali lösliche Öl hatte einen nelkenartigen Geruch.[1]) Es ging nicht an Semicarbazid.

Wiederum anders verläuft die Umsetzung des Dibromtetrahydrocarvons beim Kochen mit *Natriumacetat* in Eisessiglösung. Dabei entstand wesentlich *Carvacrol*, das durch den Siedep. 230—238° und seine sonstigen Eigenschaften leicht zu identifizieren war.

9. Überführung von Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5 in Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-5,



[1]) Schon im Geruch unterscheidet sich dies Produkt deutlich von dem auf analoge Weise aus Dibrommenthon erhaltenen.

Digitized by Google

Die Untersuchung des mit *Menthon* und *Carvomenthon* isomeren *s-Menthons* Knoevenagels bot in bezug auf sein Verhalten bei unserer Reaktion besonderes Interesse. Das Ausgangsmaterial $C_{10}H_{18}O$ konnte unschwer durch Reduktion (nach Skita) des nach Knoevenagels Methode aus Isobutyraldehyd und Acetessigester bereiteten ungesättigten Ketons $C_{10}H_{16}O$ dargestellt werden. Immerhin ist die Gewinnungsart für Darstellung größerer Substanzmengen ganz gesättigten Materials ziemlich zeitraubend und für die nachfolgende Untersuchung haben bisher nur 20—30 g genügend reines *Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5* zur Verfügung gestanden, über dessen Eigenschaften vor kurzem Angaben gemacht sind.[1])

Da bei der Bromierung des Ketons unter den üblichen Bedingungen Gemische entstanden, deren Bestandteile noch nicht sauber getrennt werden konnten, kann die nachfolgende Untersuchung nur als orientierende betrachtet werden. Sie bedarf noch eingehenderer Durcharbeitung, denn wenn auch das erwartete Endziel: Umwandlung des hexacyclischen Ketons in ein um CH_2 ärmeres pentacyclisches, völlig und sicher erreicht ist, so bleiben doch die über verhältnismäßig reichliche Entstehung noch anderer Verbindungen gemachten Beobachtungen, sowie der Konstitutionsnachweis für das gewonnene Methylisopropylcyclopentanon ergänzungsbedürftig.

Bromierung des Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanons-5.

10 g Keton wurden in 40 ccm Eisessig gelöst, unter Eiskühlung mit 6,9 ccm Brom versetzt und dann die durch Zusatz von schwefeliger Säure entfärbte Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Es scheidet sich ein Öl ab, das beim Stehen Krystalle verschiedener Löslichkeit absetzt, aber nur kleinen Teils erstarrte.

Das schwer lösliche *(α)-Bromid* läßt sich leicht rein darstellen, da es — im Gegensatz zu dem noch nicht

[1]) Diese Annalen **397**, 210 (1913).

Digitized by Google

rein isolierten, leichter löslichen (*β*)-*Bromid* — durch Alkali bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen wird. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich, wie sie beim Bromieren des Dimethyl-(1,3)-cyclohexanons-5 beobachtet sind (s. Abschnitt 5).

Das *α-Bromid* kann wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht besonders gut aus Alkohol oder Äther krystallisiert werden. Als ein sehr gutes Krystallisationsmittel erwies sich aber Essigester, aus dem man die Verbindung in großen farblosen durchsichtigen Prismen erhalten kann. Schmelzp. 133—134°.

0,1833 g gaben 0,2224 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2O$	Gef.
Br	51,24	51,62

Neutrale Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ *und Säuren* $C_{10}H_{18}O_4$ und $C_{10}H_{18}O_3$.

Um analoge Verbindungen zu erhalten, wie sie aus Menthondibromid durch Umsetzung mit Kali so glatt entstehen, schien es nicht nötig, das aus dem *s-Menthon* beim Bromieren entstandene Produkt weiter zu reinigen. Denn falls darin ein mit Alkali in erwarteter Weise reagierendes Dibromid enthalten war, mußte eine mit Wasserdampf leicht flüchtige und daher bequem abtrennbare Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ entstehen, mit deren Gewinnung der nächste Zweck erreicht war.

Das bei der direkten Bromierung von 10 g Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5 entstandene, noch ölige Bromid wurde daher nach dem Waschen abgehoben und mit 15 g Kali, gelöst in 600 ccm Wasser, 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur durchgeschüttelt. Es blieb ein ziemlich erheblicher, wenig gefärbter klebriger, mit Krystallen durchsetzter Rückstand, aus dem das oben beschriebene, bei 133—134° schmelzende *Dibromid* unschwer herauszuarbeiten war. Die davon abfiltrierte alkalische Lösung wurde mit Wasserdampf behandelt. Neben flüssigen, gelblich gefärbten Anteilen ging ein bald zu weißen Kry-

Digitized by Google

stallen erstarrender Körper über. Die Hauptmenge von diesem Produkt gab die Lösung aber erst nach dem Ansäuren ab.

Das erstarrte Zwischenprodukt zeigte alle charakteristischen Eigenschaften, die bei den auf analoge Weise gewonnenen Substanzen beobachtet sind: intensive Färbung mit Ferrichlorid usw. Da es sich als in Methylalkohol sehr löslich erwies, noch nicht in größeren Mengen zur Verfügung stand und fraktionierte Krystallisation mit großen Verlusten verbunden war, wurde ein nur einmal umkrystallisiertes, bei 47—48° schmelzendes Präparat analysiert:

0,1462 g gaben 0,3796 CO_2 und 0,1263 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,37	70,82
H	9,59	9,66

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß hier ein ganz analoges Produkt vorlag, wie ein solches bei entsprechenden Reaktionsfolgen auch aus dem gewöhnlichen Menthon entsteht, nur war die Ausbeute geringer, da von keinem reinen Dibromid ausgegangen war. Erwähnenswert ist, daß die bei 47° schmelzende Verbindung beim Aufbewahren im Exiccator nach einigen Tagen zu einem gelben Öl zerflossen war.

Die durch Wasserdampf von der ev. als ungesättigtes Ketol aufzufassenden Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ befreite und angesäuerte Flüssigkeit wurde nun ausgeäthert. Dabei wurde in verhältnismäßig reichlicher Menge eine leicht krystallisierende *Säure* gewonnen, die sich im Habitus von den bisher erhaltenen pentacyclischen α-Oxysäuren merklich unterschied. Die Säure war sehr schwer löslich in Wasser, kam aus alkoholischer oder ätherischer Lösung nicht besonders gut heraus, krystallisierte aber gut aus Essigsäure in glänzenden Blättern. Schmelzp. 148—149°.

0,1454 g gaben 0,3192 CO_2 und 0,1196 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_4$	$C_{10}H_{18}O_4$	Gef.
C	58,78	59,36	59,87
H	9,87	8,98	9,21

Digitized by Google

Die Analyse des *Silbersalzes* gab darüber Auskunft, daß eine *einbasische* Säure vorliegt. Das Salz war wegen seiner Löslichkeit in Wasser allerdings nicht gut zu reinigen.

0,1852 g gaben 0,2582 CO_2 und 0,0962 H_2O.
0,1285 g „ 0,0445 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_4Ag$	Gef.	
C	38,83	38,03	—
H	5,55	5,82	—
Ag	34,91	—	34,65

Am wahrscheinlichsten ist es, daß man es mit einer Dioxycarbonsäure zu tun hat, die aus einem in dem Rohprodukt der Bromierung des Ketons $C_{10}H_{18}O$ enthaltenen Tribromid entstanden sein könnte. Dafür, daß eine Hydroxylgruppe der Säure in α-Stellung zum Carboxyl steht, spricht der Umstand, das sich beim Erwärmen der Säure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure ein an Thujon erinnernder Geruch entwickelt, also vermutlich ein Keton entsteht. Die Untersuchung ist aber noch nicht abgeschlossen.

Eine ganz andere Säure, der man die Formel $C_{10}H_{18}O_3$ zuerteilen muß, entsteht, wenn man das Produkt $C_{10}H_{16}O_2$ mit Alkali erwärmt. Zur Durchführung des Versuchs wurde die Gesamtmenge der flüchtigen Anteile benutzt, die man bei der Umsetzung des Rohbromids mit Kali erhält und die dem Destillat durch Äther entzogen wurden. Das nach Entfernung des Äthers hinterbleibende Öl (18 g) wurde mit 90 ccm Kalilauge (1 : 2) gegen 3 Stunden auf 140° erhitzt. Die Umsetzung war fast restlos erfolgt. Die dabei entstandene und in üblicher Weise herausgearbeitete Säure wurde in Form eines braun gefärbten Sirups erhalten, dem durch kochendes Wasser eine farblose Säure entzogen werden konnte, die sehr langsam krystallisiert und bisher noch nicht in analysenreinem Zustand vorlag. Daß die gesuchte α-Oxysäure gebildet wurde, beweist aber die Überführbarkeit des erhaltenen Produkts in das im folgenden zu besprechende Keton $C_9H_{16}O$.

Digitized by Google

Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-5.

Wurde die rohe, noch ölige Säure in wäßriger Lösung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure destilliert, so erhielt man ein Keton, das nach dem Waschen mit Alkali und Trocknen bei 191—192° siedete und zeigte:

$d_{16} = 0{,}8881$, $n_D = 1{,}4430$.

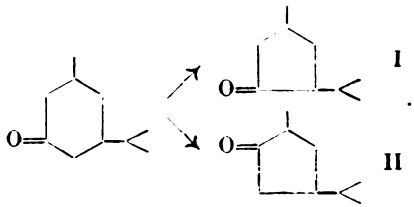
	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
M	41,61	41,79

Das Keton besitzt einen teils an Menthon, teils an Cyclopentanon erinnernden Geruch. Da es bisher nur durch Destillation und nicht durch das Semicarbazon gereinigt wurde und noch Spuren gegen Permanganat unbeständiger Anteile enthielt, sind die mitgeteilten Konstanten noch mit Unsicherheiten behaftet. Das *Semicarbazon* des Ketons entsteht ziemlich schnell, ist aber in Methylalkohol recht leicht löslich und krystallisiert daraus in undeutlich ausgebildeten Nädelchen. Der Schmelzp. liegt bei 150—151°.

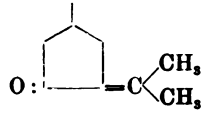
0,1936 g gaben 0,4259 CO_2 und 0,1680 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{19}ON_3$	Gef.
C	60,85	60,01
H	9,71	9,71

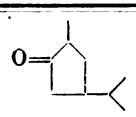
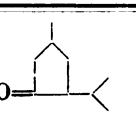
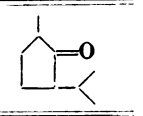
Das *Oxim* wurde nach einiger Zeit fest und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 91—92°. Es unterliegt keinem Zweifel, daß man es hier mit dem zu erwartenden *Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon* zu tun hat. Für die Stellung des Sauerstoffatoms sind 2 Möglichkeiten gegeben, da das 1,3-Methylisopropylcyclohexanon-5 in ein Cyclopentanon mit der Stellung des Sauerstoffs in 4 (I) oder in 5 (II) übergehen könnte.



Digitized by Google

Die Verbindung I ist bekannt und zwar ist sie früher von v. Rechenberg und mir durch Reduktion des ungesättigten Phorons  erhalten.[1]) Ihr Siedepunkt ist bei 186—187°, der Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 179°, der des Oxims bei 66° gefunden.

Es liegen also wesentliche Verschiedenheiten gegenüber den Eigenschaften des neu dargestellten Ketons vor, und da beide Verbindungen aus inaktivem Material gewonnen sind, ist bloß physikalische Verschiedenheit nicht anzunehmen. Demnach läge das *Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-5* vor und alle vom Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentan ableitbaren Cyclopentanone wären nunmehr bekannt. Eine Zusammenstellung der beobachteten Eigenschaften gibt die folgende Tabelle. Die etwas voneinander verschiedenen Siedepunkte der isomeren Ketone fügen sich den früher von mir nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten.[2])

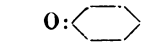
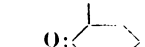
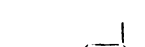
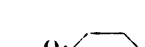
			
Siedepunkt	191—192°	186—187°	184—185°
d	0,8881 (16°)	0,8850 (20°)	0,8875 (20°)
n_D	1,4430	1,4392	1,4400
Semicarbazon F.	150—151°	179°	193—195°
Oxim F.	91—92°	66°	77—78°

Die folgende Tabelle (S. 364 u. 365) gibt eine Übersicht über die Hauptresultate der Arbeit.

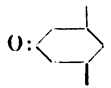
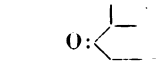
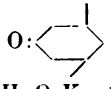
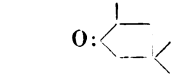
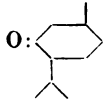
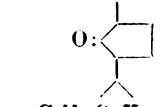
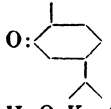
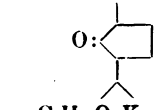
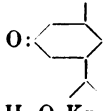
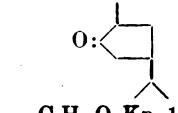
Die vorstehenden Mitteilungen können nach mancher Richtung nur als vorläufige betrachtet werden. Im ein-

[1]) Diese Annalen **394**, 374 (1912).
[2]) Diese Annalen **397**, 182 (1913).

Digitized by Google

Angewandtes → *Cyclohexanon*	Dibromid →	Zwischenprodukt → $C_nH_{2n-4}O_2$	Säure → $C_nH_{2n-2}O_3$	Gewonnenes *Cyclopentanon*
 $C_6H_{10}O$ Kp. 155°	flüssig	flüssig	$C_6H_{10}O_3$ F. 103 - 104°	C_5H_8O Kp. 129°
 $C_7H_{12}O$ Kp. 164°	$C_7H_{10}OBr_2$ F. 42—43°	$C_7H_{10}O_2$ F. 62—63°	$(C_7H_{12}O_3)_2 + H_2O$ 74—75°	$C_6H_{10}O$ Kp. 140°
 $C_7H_{12}O$ Kp. 168°	flüssig	flüssig	?	$C_6H_{10}O$ Kp. 144°
 $C_7H_{12}O$ Kp. 169°	flüssig	?	$C_7H_{12}O_3$ F. 99—100°	$C_6H_{10}O$ Kp. 144°

Digitized by Google

 $C_8H_{14}O$ Kp. 181°	$C_8H_{12}OBr_2$ F. $\begin{cases}\alpha\ 163-164°\\ \beta\ 60-61°\end{cases}$	$C_8H_{12}O_2$ F. 71—72°	$C_8H_{14}O_3$ F. 92–93°	 $C_7H_{12}O$ Kp. 153°
 $C_9H_{16}O$ Kp. 189°	$C_9H_{14}OBr_2$ F. 90°	$C_9H_{14}O_2$ F. 89—90°	$C_9H_{16}O_3$ F. 88–89°	 $C_8H_{14}O$ Kp. 161°
 $C_{10}H_{18}O$ Kp. 208°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ aktiv F. 79–80° inaktiv flüssig	$C_{10}H_{16}O_2$ F. $\begin{cases}\alpha\ 82-83°\\ \beta\ 36-38°\end{cases}$	$C_{10}H_{18}O_3$ F. 100—101°	 $C_9H_{16}O$ Kp. 184°
 $C_{10}H_{18}O$ Kp. 220°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ aktiv F. 80–81° inaktiv F. 66–67°	$C_{10}H_{16}O_2$ F. $\begin{cases}\alpha\ 82-83°\\ \beta\ 36-38°\end{cases}$	$C_{10}H_{18}O_3$ F. 100—101°	 $C_9H_{16}O$ Kp. 184°
 $C_{10}H_{18}O$ Kp. 221°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ F. $\begin{cases}\alpha\ 133-134°\\ \beta\ ?\end{cases}$	$C_{10}H_{16}O_2$ F. 47—48°	?	 $C_9H_{16}O$ Kp. 191°

Digitized by Google

zelnen hat das sehr weite Gebiet, das hier dem Studium neu erschlossen ist, unter den gegenwärtigen Verhältnissen sich noch nicht durcharbeiten lassen, und auch die Zahl der untersuchten Ketone ist geringer geblieben, als beabsichtigt war. Es bieten sich noch viele hexacyclische Ketone dar, deren Überführung in pentacyclische sich jedenfalls wird bewerkstelligen lassen. Namentlich die nach der Knoevenagelschen Synthese bereitbaren symmetrisch substituierten Cyclohexanone, wie z. B. Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclohexanon-5 und ähnliche, versprechen sicheren Erfolg. Ferner bedürfen die *Zwischenprodukte* und die *Nebenprodukte*, die bei den neu aufgefundenen Umformungen beobachtet wurden, und die Fälle, in denen die Reaktion abweichend verläuft, noch einer eingehenderen Untersuchung als sie bisher möglich war. Es war schon mit Schwierigkeiten verknüpft, gegenwärtig das neue Arbeitsgebiet auch nur so weit, wie es geschehen ist, abzurunden, nachdem die dazu gewonnenen oder in Aussicht genommenen Mitarbeiter ihre Tätigkeit infolge des Krieges einstellen mußten. Mit um so größerem Dank habe ich die vorzügliche Hilfe anzuerkennen, die mir Fräulein Dr. Mathilde Gerhardt bei Durchführung der vorstehenden Untersuchungen hat zuteil werden lassen, bei denen mich, wenigstens einige Zeit, auch Hr. Dr. W. Jessen wirksam unterstützt hat.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXXV.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

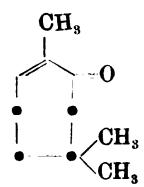
(Eingelaufen am 13. November 1916).

Über Verbindungen der Eucarvonreihe.

(Mitbearbeitet von *Max Standacher.*)

Wenn man Eucarvoxim mit freiem Wasserstoff nach Paal oder nach Skita reduziert, so erhält man, wie kürzlich mitgeteilt wurde[1]), zunächst ein bis dahin nicht bekanntes, bei 122—123° schmelzendes *β-Dihydroeucarvoxim* und bei weiterer Reduktion ein ebenfalls neues, bei 56—57° schmelzendes *Tetrahydroeucarvoxim.*

Für das dem bei 122—123° schmelzenden β-Dihydroeucarvoxim zugrunde liegende *β-Dihydroeucarvon* wurde aus a. a. O. angeführten Gründen die Formel angenommen:



Wenn diese Formel richtig ist, so muß erwartet werden, daß das β-Keton sich in alkoholischer Lösung mit Natrium direkt zu Tetrahydroeucarveol muß reduzieren lassen, beziehungsweise das ungesättigte *β-Oxim* direkt zur gesättigten Base, dem Tetrahydroeucarvylamin. Der letztere Versuch ist schon durchgeführt und hat zu dem erwarteten Resultat geführt.

[1]) Diese Annalen **403**, 87 (1914).

Digitized by Google

Tetrahydroeucarvylamin.

Durch Reduktion des β-Dihydroeucarvoxims (Schmelzp. 122°) mit Natrium in alkoholischer Lösung wurde eine Base von folgenden Eigenschaften erhalten:

Siedep. 208,5°, $d_{21} = 0{,}8680$, $n_D = 1{,}4665$.

	Ber. für $C_{10}H_{19}NH_2$	Gef.
M	49,53	49,50

Die *Acetyl*verbindung der Base schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 110,5°.

0,1356 g gaben 0,3662 CO_2 und 0,1414 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{21}NO$	$C_{12}H_{23}NO$	Gef.
C	73,84	73,10	73,65
H	10,77	11,67	11,67

Der *Harnstoff* schmilzt bei 139°.

Der *Phenylharnstoff* schmilzt bei 143—146°.

0,1548 g gaben 0,4232 CO_2 und 0,1328 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}NO$	$C_{17}H_{26}NO$	Gef.
C	75,0	74,45	74,56
H	8,82	9,49	9,60

Das *Trimethylammoniumjodid* $C_{10}H_{19}N(CH_3)_3J$ schmilzt gegen 200° (der Schmelzpunkt noch nicht genau festgestellt).

0,1722 g gaben 0,1237 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{28}JN$	Gef.
J	39,07	38,83

Es unterliegt also gar keinem Zweifel, daß man bei der Reduktion des ungesättigten Oxims zu einer *gesättigten* Base gelangen kann und daß diese Überführung zugunsten der für β-Dihydroeucarvon angenommenen Formel spricht, die die Äthylenbindung in α-Stellung zum Carbonyl aufweist.

Um einen weiteren Beweis dafür zu erbringen, daß die durch Reduktion von β-Dihydroeucarvoxim erhaltene Base mit Tetrahydroeucarvylamin identisch ist, wurde Tetrahydroeucarvoxim vom Schmelzp. 56° gleichfalls der Reduktion unterworfen und die dabei entstandene Base acetyliert. Die erhaltene *Acetyl*verbindung schmolz bei 110,5° und war mit der obenbeschriebenen identisch.

Digitized by Google

0,1093 g gaben 0,2956 CO_2 und 0,1188 H_2O, entsprechend 73,56% C und 12,07% H.

Der Versuch soll aber in größerem Maßstabe wiederholt und der Vergleich noch auf andere Abkömmlinge der auf verschiedene Weise gewonnenen Basen ausgedehnt werden.

Eine andere Versuchsreihe erstreckte sich zunächst auf ein Studium des Verhaltens des durch *direkte Reduktion von Eucarvon* mit Palladiumwasserstoff entstehenden *Tetrahydroeucarvons*,[1]) das mit dem aus *Tetrahydrocarvoxim* (Schmelzp. 56°) erhältlichen in bezug auf die physikalischen Eigenschaften zwar ganz übereinstimmt, hinsichtlich seines chemischen Verhaltens mit diesem aber noch zu vergleichen ist, denn nach den Erfahrungen, die über die Verschiedenheit der auf entsprechend abweichenden Wegen gewonnenen Thujamenthone gemacht sind[2]), darf die Identität der betreffenden Präparate der Eucarvonreihe nicht ohne weiteres angenommen werden. Das in einer Ausbeute von etwa 82 Proz. durch Reduktion von Eucarvon dargestellte und durch Behandlung mit Permanganat von ungesättigten Anteilen ganz befreite Keton $C_{10}H_{18}O$ siedete unter 12 mm bei 85,5°.

Monobromtetrahydroeucarvon, $C_{10}H_{17}BrO$.

30 g Tetrahydroeucarvon wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung 31 g Brom allmählich eingetragen. Das Brom wird unter Abspaltung von Bromwasserstoff leicht aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser zu der essigsauren Flüssigkeit fällt ein schweres Öl aus, das nach dem Waschen mit Wasser abgehoben wird und beim Abkühlen erstarrt. Das abgepreßte und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierte Präparat schmilzt bei 32°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

I. 0,1780 g gaben 0,1430 AgBr.
II. 0,1587 g „ 0,1308 AgBr.

[1]) Diese Annalen **381**, 68 (1911); **403**, 89 (1914).
[2]) Diese Annalen **408**, 163 (1914).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{17}BrO$	Gef. I	Gef. II
Br	34,34	34,19	35,06

Monooxytetrahydroeucarvon, $C_{10}H_{17}(OH)O$.

42 g des eben beschriebenen Monobromids wurden mit 3prozentiger Kalilauge (aus 22 g KOH) etwa 18 Stunden geschüttelt, das entstandene Produkt dann mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert.

Die Hauptmenge siedete unter 12,5 mm bei 98° und war ganz bromfrei. Sie zeigte folgende Konstanten:

$d_{20} = 0{,}9810$, $n_D = 1{,}4626$.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O(OH)$	Gef.
M	47,73	47,69

0,2308 g gaben 0,5945 CO_2 und 0,2203 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O.OH$	Gef.
C	70,53	70,25
H	10,67	10,68

Die Verbindung verhält sich Permanganat gegenüber völlig gesättigt. Daß sie noch ein Keton ist, beweist die Bildung eines *Semicarbazons* und eines *Oxims*.

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 193°.

0,1554 g gaben 0,3328 CO_2 und 0,1328 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{21}O_2N_3$	Gef.
C	58,10	58,40
H	9,32	9,56

Das *Oxim* besitzt eine etwas schleimige Beschaffenheit und wurde durch Lösen in Äther und fraktioniertes Fällen mit Ligroin gereinigt. Es schmilzt bei 84°.

0,1898 g gaben 0,4501 CO_2 und 0,1784 H_2O.
0,1699 g „ 12,1 ccm N bei 22° und 728 mm.

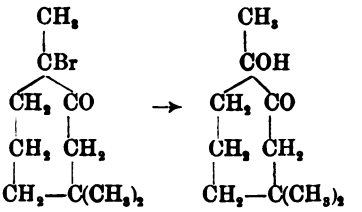
	Ber. für $C_{10}H_{19}O_2N$	Gef.
C	64,81	64,68
H	10,34	10,51
N	7,57	7,89

Das Oxim gibt ein krystallinisches *Natriumsalz*.

Die beschriebenen Versuche lehren, daß bei Einwirkung von Brom auf Tetrahydroeucarvon ein, jedenfalls

Digitized by Google

an tertiärer Stelle stehendes, Wasserstoffatom leicht durch Brom ersetzt wird und daß das eingetretene Halogen sich ebenso leicht gegen Hydroxyl austauschen läßt. Man kommt also auf diese Weise zu einem *Oxytetrahydroeucarvon.* Wenn man die a. a. O. begründete Formel für Tetrahydroeucarvon zugrunde legt, so gelangt man zu folgender Formulierung des Vorgangs:



Wurde das Oxyketon in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium der Reduktion unterworfen, so entstand ein mit Wasserdampf etwas flüchtiges *Glykol*, das durch Ausäthern und fraktionierte Destillation in gutem Vakuum zu isolieren war. Zur Analyse gelangten die unter 4 mm zwischen 112—117° siedenden Anteile, die als zähflüssiges Öl erhalten wurden.

0,1763 g gaben 0,1869 CO_2 und 0,4522 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	69,70	69,95
H	11,71	11,88

Das Verhalten des Oxyketons und des Glykols gegen wasserabspaltende Mittel bleibt noch zu untersuchen.

Chromsäureester des Oxyketons.

Gelegentlich eines Versuchs, das Oxyketon durch Oxydation mit Chromsäure aufzuspalten, wurde die Beobachtung gemacht, daß sich dabei ein sehr widerstandsfähiger *Chromsäureester* bildet.

1 g Oxyketon wird, mit 4 g Schwefelsäure (1 : 3) und 0,4 g Chromtrioxyd in wenig Wasser gelöst, kräftig unter Eiskühlung durchgeschüttelt, so daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Nach einiger Zeit wird die Masse dickflüssig und erstarrt dann. Bei dem Versuch, das

Digitized by Google

Produkt umzukrystallisieren, kam es als Öl heraus. Zur Analyse wurde es daher so vorbereitet, daß die mit Wasser ausgewaschene Substanz getrocknet und dann mit Äther gewaschen wurde.

I. 0,1388 g gaben 0,2804 CO_2 und 0,1028 H_2O.
II. 0,1580 g „ 0,3211 CO_2 „ 0,1123 H_2O.
III. 0,0984 g „ 0,0195 Cr_2O_3.

	Ber. für $CrO_4(C_{10}H_{17}O)_2$	Gef. I	II	III
C	56,82	55,10	55,43	—
H	8,12	8,26	7,95	—
Cr	12,33	—	—	13,57

Trotz der nicht sehr genau stimmenden Werte läßt die Analyse keinen Zweifel darüber, daß ein normaler Chromsäureester des Oxyketons vorliegt. Diese Tatsache erinnert an die interessanten Beobachtungen von H. Wienhaus[1]), daß tertiäre Alkohole zur Bildung von Chromsäureestern neigen, und kann als eine Bestätigung der Annahme gelten, daß in dem Oxyketon das Hydroxyl, und also auch in dem Ausgangsbromid das Brom, in tertiärer Bindung steht.

Dibromid aus Tetrahydroeucarvon, $C_{10}H_{16}OBr_2$.

Wenn man Tetrahydroeucarvon unter Eiskühlung mit Brom versetzt, so wird nur das erste Molekül Brom — unter Entstehung des Monobromids — schnell verbraucht. Überschuß an Brom verschwindet erst nach längerer Zeit, wenn die Flüssigkeit warm wird. Zur Herstellung des Dibromids wurde daher in folgender Weise verfahren:

20 g Tetrahydroeucarvon werden in 100 ccm Eisessig gelöst und 40 g Brom ohne Kühlung einfließen gelassen. Die Flüssigkeit erwärmt sich unter Aufnahme des Broms und wird (eventuell unter Fortnahme nicht verbrauchten Broms durch schweflige Säure) auf Eis gegossen. Das entstandene Dibromid erstarrt schnell, die Ausbeute ist

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 322 (1914).

Digitized by Google

fast quantitativ. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 68°.

I. 0,1548 g gaben 0,1859 AgBr.
II. 0,1974 g „ 0,2388 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2O$	Gef. I	Gef. II
Br	51,24	51,11	51,48

Bei vorsichtigem Erhitzen läßt sich die Verbindung fast unzersetzt destillieren.

Umsetzung des Dibromids $C_{10}H_{16}Br_2O$ *mit wäßrigem Kali.*

Um das Bromid in Reaktion zu bringen, ist Erwärmung nötig. 10 g Dibromid wurden mit 10 g Kali, gelöst in 250 ccm Wasser, im Kupfergefäß unter Dampfzufuhr durchgeschüttelt (s. Abh. 124). Die Reaktion ist nach einer Stunde beendet und fast alles Bromid in Lösung gegangen. Wasserdampf treibt flüchtige Produkte in geringer Menge über, die noch nicht untersucht sind. Als Hauptprodukt findet man in der alkalischen Lösung eine *Säure.* Man äthert zur Entfernung von Fremdstoffen die Flüssigkeit zunächst alkalisch mehrfach mit Äther aus, säuert an und äthert die in Freiheit gesetzte Säure nunmehr mit Äther aus. Aus der ätherischen Lösung fällt man durch Einleiten von NH_3 das Ammoniaksalz, zerlegt dieses wieder und treibt die erhaltene freie Säure durch Wasserdampf über. Man erhält die Säure so ganz farblos. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 91,5—92,5°.

0,1617 g gaben 0,4238 CO_2 und 0,1367 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,37	71,48
H	9,59	9,46

Die Analyse des ziemlich löslichen *Silbersalzes* ergab:

0,1666 g gaben 0,2665 CO_2 und 0,0875 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_2Ag$	Gef.
C	43,64	43,63
H	5,50	5,88

Die Säure ist gesättigt, geruchlos, mit Wasserdampf relativ leicht flüchtig.

Digitized by Google

Während man in Analogie mit den in der vorigen Abhandlung mitgeteilten Resultaten [namentlich denen, die mit den Isomeren (Menthon, Tetrahydrocarvon) bei der Umsetzung entsprechend dargestellter Dibromide mit Kali erzielt wurden] aus Dibromtetrahydroeucarvon die Entstehung einer hexacyclischen α-Oxysäure hätte erwarten sollen, muß die Entstehung einer *einbasischen* Säure, die auch *nicht* den Charakter einer ungesättigten cyclischen Carbonsäure (etwa der Pulegensäure) besitzt, überraschen. Die dennoch zu erwartenden Analogien der Vorgänge bei diesen und jenen Umsetzungen zu ermitteln, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die vorliegende mußte bei Kriegsausbruch unvermittelt abgebrochen und die zur Klarstellung geplanten Versuche mußten aufgeschoben werden.

Nur eine Tatsache ließ sich noch feststellen, nämlich die, daß Dibromtetrahydroeucarvon durch Natriummethylat in ganz anderem Sinne angegriffen wird wie durch wäßriges Kali und daß in diesem Falle die Analogie mit dem Verhalten des Dibromids aus Tetrahydrocarvon und des Menthondibromids[1]) klar zutage tritt.

Umsetzung von Dibromtetrahydroeucarvon $C_{10}H_{16}Br_2O$ *mit Natriummethylat.*

Das bei 68° schmelzende Dibromid aus Tetrahydroeucarvon wurde in ganz ähnlicher Weise mit 2 Mol. Natrium in methylalkoholischer Lösung in Umsetzung gebracht, wie es beim entsprechenden Versuch mit Menthondibromid beschrieben worden ist, auch die Herausarbeitung des Reaktionsprodukts geschah in derselben Weise.

Es wurde ein Öl erhalten, das zwischen 218—219° siedet, mit Wasserdampf leicht überdestillierbar ist und einen auffallend an *Gewürznelken* erinnernden Geruch be-

[1]) Das Verhalten der analogen Dibromide gegen dies Reagens zu studieren, wird auch eine lohnende und für das Verständnis der Vorgänge erforderliche Aufgabe sein.

Digitized by Google

sitzt. Die heißen Dämpfe riechen etwas menthonähnlich. Gefunden wurde:

$d_{20} = 0{,}979$, $n_D = 1{,}4698$.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	$C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
M	45,80	47,50	47,86

0,1358 g gaben 0,3543 CO_2 und 0,1207 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	$C_{11}H_{18}O_2$	Gef.
C	71,37	72,47	71,14
H	9,59	9,96	9,94

Es liegt also nicht etwa ein ungesättigter Methyläther vor, dessen Entstehung aus dem Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$ man sich durch Bromwasserstoff-Abspaltung und Austausch von Br gegen OCH_3 entstanden denken könnte [denn auf eine Verbindung $C_{10}H_{15}(OCH_3)O (= C_{11}H_{18}O_2)$ stimmt weder Analyse noch Molekularrefraktion], sondern eine mit der durch Einwirkung von Kali auf das Bromid entstandenen Säure isomere Verbindung. Die Natur dieser Substanz bleibt noch aufzuklären. Vorhandensein von Keton-Sauerstoff hat sich durch die üblichen Reagenzien bisher nicht nachweisen lassen. Ferner ist auffallend, daß die Verbindung sich Permanganat gegenüber recht beständig erweist, so daß die Annahme des Vorhandenseins einer Äthylenbindung, auf die man aus der gefundenen Molekularrefraktion schließen könnte, in diesem Verhalten auch keine Stütze findet.

Am nächsten liegt die Annahme, daß ein Sauerstoffatom in Keton-, das andere in Oxyd-Form gebunden ist.

(Geschlossen den 12. Januar 1918.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google